Ueber Bestandtheile des Polyporus off. Fr.

Ein Beitrag zur chemischen Kenntniss der Pilze.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philos. Doctorwürde

vorgelegt

der hohen philosophischen Facultät der

Universität Erlangen

von

JOHANNES SCHMIEDER

aus Stargard i. Pomm.

Apotheker und Repetitor für Chemie und Physik an der Kgl. Thierarzneischule zu Hannover.

Druck von J. C. König & Ebhardt in Hannover.

1886.

Ueber Bestandtheile des Polyporus off. Fr.

Ein Beitrag zur chemischen Kenntniss der Pilze.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philos. Doctorwürde

vorgelegt

der hohen philosophischen Facultät der

Universität Erlangen

von

JOHANNES SCHMIEDER

aus Stargard i. Pomm.

Apotheker und Repetitor für Chemie und Physik an der Kgl. Thierarzneischule zu Hannover.

Druck von J. C. König & Ebhardt in Hannover.

1886.

Seinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. Th. Poleck

in Hochachtung und Dankbarkeit

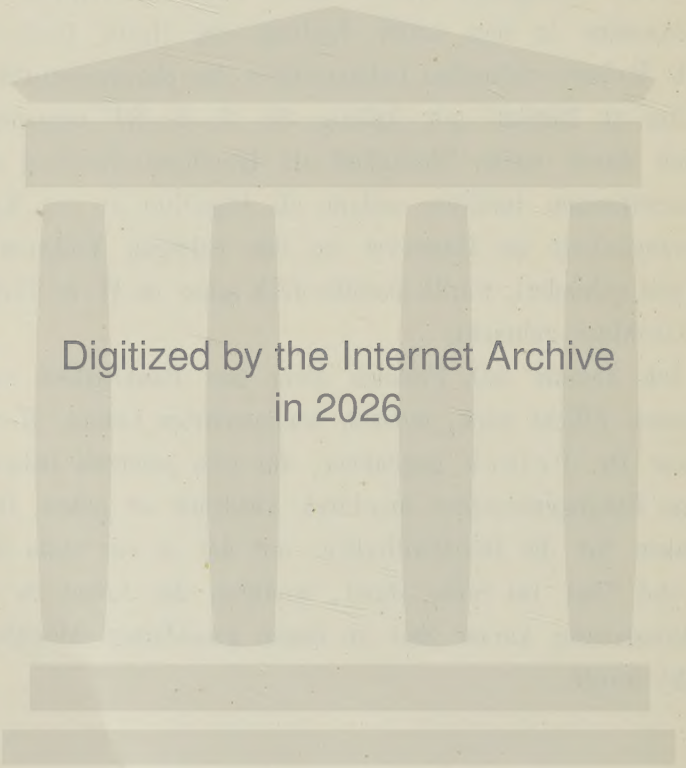
gewidmet

vom

Verfasser.

Die vorliegende Arbeit wurde nach Absolvirung des Staatsexamens in dem unter Leitung des Herrn Professor Dr. Th. Poleck stehenden Laboratorium des pharmaceutischen Institutes zu Breslau mit Anfang des S. S. 84 begonnen. Obgleich durch meine Thätigkeit als damaliger Assistent am pharmaceutischen Institut, sodann als Repetitor an der Kgl. Thierarzneischule zu Hannover an der baldigen Vollendung der Arbeit gehindert, wurde dieselbe doch schon im W. S. 85/86 zum Abschluss gebracht.

Ich komme mit Freuden einer aus Dankbarkeit entsprungenen Pflicht nach, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Poleck gegenüber, für sein jederzeit liebenswürdiges Entgegenkommen hierdurch Ausdruck zu geben, ihm zu danken für die Bereitwilligkeit, mit der er mir stets mit Rath und That bei Seite stand, wodurch die Arbeit in so verhältnissmässig kurzer Zeit zu einem glücklichen Abschluss gebracht wurde.


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546420_0046

Einleitung.

Der der Arbeit zu Grunde liegende Pilz, Polyporus officinalis Fries, Agaricus albus, boletus laricis, Lärchenschwamm der Officinen, ist ein der Larix europaea L., besonders der Varietät sibirica seitlich angewachsener Hutpilz von korkiger Consistenz aus der Abtheilung der Hymenomyceten. Obgleich ziemlich verbreitet, z. B. in der Schweiz, Ungarn, Tyrol, Kleinasien, überhaupt im mittleren und südlichen Europa, wird derselbe doch grösstentheils nur nach Marquis[1]) und Martius[2]) in Russland und Sibirien, im besonderen in den ausgedehnten Lärchenwaldungen in dem Gouvernement Archangel, in der Nähe der Stadt Pinega, gesammelt.

Seine medicinische Anwendung datirt schon seit den ältesten Zeiten, denn schon Dioscorides, Plinius u. a. thun seiner Erwähnung.

Im frischen Zustande ist er, wie Flückiger in seiner Pharmacognosie[3]) des Pflanzenreiches angiebt, röthlich angelaufen und besitzt, was ja auch schon bei anderen Pilzen beobachtet ist, einen an Flieder erinnernden Geruch. Er soll je nach dem Alter, wie Harz[4]) in seiner Dissertation angiebt, eine verschiedene Structur besitzen, bald eine zarte und weiche, bald harte und faserige. Von seinem Substrat getrennt, trocknet er schnell zu einer harten und zähen Consistenz ein unter Beibehaltung der halbkegelförmigen Gestalt. Die Grösse, die er erreicht, ist nach Marquis[5]) sehr bedeutend; nämlich bis zu 7 Kilogramm im trockenen Zustande. So wie er jetzt im Handel vorkommt, ist er von schmutzig weisser Farbe. Er besitzt einen eigenthümlichen Pilzgeruch, sein Geschmack ist anfangs süsslich, hinterher unangenehm bitter.

1. Pharmaceut. Zeitschrift f. Russland III, 293.
2. Buchner's Repertorium 1846. XLI, 93.
3. l. c. 2. Aufl., pag. 225.
4. Rostocker Dissertation 1868, pag. 5.
5. Canstatt's Jahresb. 1864, pag. 12.

Der Pilz besteht aus einer je nach dem Alter verschieden grossen Anzahl von Zonen, welche in senkrechter Lage übereinander geschichtet sind und sich auf der Aussenfläche durch Erhabenheiten deutlich marquiren. Von Bedeutung für den medicinischen Gebrauch dürfte die wenig beobachtete Erfahrung sein, dass der Pilz mit steigendem Alter auch an Wirksamkeit zunimmt. Es beruht dies auf der mit dem Alter stetig zunehmenden Harzbildung. Daher kommt es, dass die älteren Schichten auch mehr Harz enthalten als die jüngeren, daher auch, dass die älteren Pilze harzreicher und somit wirksamer sind als die jüngeren. Der Pilz besitzt im allgemeinen nach der Aussenseite zu eine zähere Consistenz als im Innern, wesshalb auch das Zerkleinern mit so grossen Schwierigkeiten und starkem Stäuben verknüpft ist.

Die von Marquis [1]) geäusserte Ansicht, dass nur faulende Bäume vom Pilze befallen würden, erklärt sich doch nach dem heutigen Stande der Wissenschaften wohl am leichtesten auf die Weise, dass nicht kranke Bäume vom Pilze ausgesucht werden, sondern dass vielmehr erst das eindringende Pilzmycalium das Erkranken des Baumes hervorruft. Der Pilz zieht natürlich seine Nahrung aus dem betreffenden Baume, lebt also auf Kosten seines Substrates, dieses allmählich seinem Untergang entgegenführend. Nach demselben Autor soll der im Frühjahr abgeschnittene Pilz schon im Herbste desselben Jahres wieder die nämliche Grösse erreichen.

Wie bedeutend noch die Anwendung des Lärchenschwammes ist, davon mögen die Angaben Flückiger's in seiner Pharmacognosie zeugen. Es sollen nämlich im Jahre 1878 fast ausschliesslich aus Archangel über Hamburg 7000 Pfd. nach Deutschland eingeführt worden sein.

Es würde über das gesteckte Ziel hinausgehen, wenn ich noch auf die morphologischen und anatomischen Verhältnisse eingehen und weiteres über Einsammlung und Harzbildung anführen wollte.

1. Canstatt's Jahresb. 1864, pag. 12.

Historisches.

Wie auf allen Gebieten der Chemie heute fleissig gearbeitet wird, so ist dies auch, was die chemische Untersuchung der Pilze und ihrer Bestandtheile anbetrifft, relativ der Fall. Die Pilzliteratur geht, soweit sie uns eben vom Standpuncte der Chemie aus interessirt, bis in den Anfang dieses Jahrhunderts zurück, und waren es zunächst Franzosen, welche die Pilze theils vom chemischen, theils vom toxicologischen oder national-öconomischen Standpuncte betrachtet, in den Bereich ihrer Abhandlungen zogen.

Die ersten Untersuchungen, die auf diesem Gebiete vorgenommen wurden, betreffen — wie leicht erklärlich — den damals zur Zeit der medicinischen Chemie bedeutend mehr in der Therapie angewandten Lärchenschwamm. Da die Literatur speciell über diesen Pilz eine sehr umfangreiche ist, so mag es mir gestattet sein, mich so kurz als möglich zu fassen und nur das Hauptsächlichste aus den betreffenden Arbeiten hervorzuheben.

Bouillon-Lagrange[1]) erwähnt in seiner Abhandlung, dass sogar der kalte wässrige Auszug sauer reagire, welchen Umstand er der Gegenwart einer freien flüchtigen Säure zuschreiben zu müssen glaubte, es gelang ihm jedoch nicht die Isolirung derselben, als er die Destillation mittelst Schwefelsäure vornahm. Er wies ferner $K_2 SO_4$, $Ca SO_4$, K Cl in dem wässrigen Auszuge nach. Die heiss bereiteten Auszüge waren vom suspendirten Harz milchig trübe und gelatinirten beim Erkalten. Bei der Destillation mit Calciumhydroxyd glaubt er Ammoniak erhalten zu haben (cfr. pag. 23). Der nach dem Ausziehen mit Wasser bleibende Rückstand wurde sodann mit 40 % Alcohol behandelt. In diesen Auszügen wies er K Cl, Harz und Säure nach, im Rückstande $K_2 SO_4$. Er erwähnt ferner, dass die wässrigen Auszüge mit Kalkwasser starke flockige, wenig ge-

1. Annal. de chimie (1804) tome LI, pag. 75.

färbte Niederschläge gegeben hätten, welchen Alcohol eine harzige Substanz entzog.

Bei der trockenen Destillation des ganzen Pilzes erhielt er eine rothbraune Flüssigkeit und eine ölige Substanz, jedoch ist letztere nicht näher untersucht worden. Er weist ferner dabei noch auf das Auftreten von Kohlensäure und Wasserstoff (?) hin, während in der Retorte eine glänzende Kohle zurückblieb. Das erhaltene wässrige Destillat enthielt essigsaures Ammon neben freier Essigsäure.

Den Aschengehalt bestimmte er zu 0,69 % und wies als Bestandtheile darin nach: K_2CO_3, K_2SO_4, KCl, $CaSO_4$, $Ca_3(PO_4)_2$, $CaCO_3$ und wenig Eisen.

Bei Behandlung des Pilzes mit concentrirter Schwefelsäure erhielt er eine rothbraune Flüssigkeit, welche Farbe auf Zusatz von Wasser in blau überging. Verdünnte Schwefel- und Salzsäure waren ohne Einwirkung, jedoch wirkte Salpetersäure energisch auf die Pilzsubstanz ein. Aus der gelben wässrigen Flüssigkeit erhielt B.-L. Oxalsäure und eine nicht näher definirte krümelige Masse. Wasser schied aus der gelben Flüssigkeit einen flockigen, in heissem Alcohol löslichen Niederschlag ab, der sich aus dieser alcoholischen Lösung beim Erkalten wieder abschied. Ein anderer Theil wurde mit Bleiacatat gefällt und darin Aepfelsäure nachgewiesen (?).

Alcohol entzog dem Pilz ein rothbraunes saures Harz, woraus kein Sublimat gewonnen werden konnte.

Das Filtrat von der Behandlung des Harzes mit Kalkmilch sollte nach der Meinung B.-L.'s Benzoesäure enthalten, indess ist schon von Masing [1]) dieser grobe Irrthum corrigirt worden.

Kaliumhydroxyd färbte sich durch Lösung des Harzes roth, die Pilzsubstanz selbst nahm dadurch ein gelatinöses Aussehen an und entwickelte Ammoniak.

Die Arbeit Braconnot's [2]) aus dem Jahre 1812, obwohl nicht direct über Lärchenschwamm handelnd, ist doch insofern von grossem Interesse, als derselbe darin dreier bis dahin unbekannter Körper Erwähnung thut, die auch späterhin im Polyporus officinalis nachgewiesen wurden. Es sind dies das Fungin, die Schwammsäure und die Boletsäure.

1. Archiv d. Pharmac. 1875. Bd. VI, 111—125.
2. Annal. d. chim. t. LXXIX, 265 und t. LXXXVII, 249.

Das Fungin[1]) entspricht seinem Indifferentismus gegen gewisse Chemicalien nach der Cellulose phaneroganischer Pflanzen, wenn sie auch gegen Schwefelsäure und Jodlösung ein abweichendes Verhalten zeigt. Man hat das Fungin späterhin auch in anderen Pilzen gefunden und für dieses Schwammscelett, wie Berzelius sagt, den Namen „Fungin“ beibehalten. Schon Vauquelin[2]) sagt in seinen „expériences sur les champignons“ über Braconnot's Fungin: „Je doute qu'on doive faire un principe particulier de cette substance; ses nombreuses analogies avec ligneux ordinaire semblent annoncer qu'elle n'est elle-même que ce principe légèrement modifié par quelque manière qui y reste mêlée ou combinée“. Es geht aus diesen Zeilen deutlich hervor, dass schon Vauquelin das Fungin für unreine Cellulose hielt.

Payen[3]), welcher die Untersuchungen Braconnot's wieder aufnahm, stellte positiv fest, dass die mit Fungin bezeichnete Schwamm-Cellulose in reinem Zustande völlig identisch mit der Cellulose phanerogamischer Gewächse sei. Später wurde dies auch von Fromberg[4]) bestätigt.

Hinsichtlich der Schwamm- und Boletsäure dauerte es viele Jahre, ehe man erkannte, was die beiden von Braconnot so benannten Säuren in Wirklichkeit waren. Riegel[5]) war sogar noch im Jahre 1843 in dieser Beziehung derselben Ansicht wie Braconnot. Apoiger[6]) hegte zuerst Zweifel an der Existenz der Schwammsäure, er behauptete, dass dieselbe nichts als „verlarvte Phosphorsäure“ sei. Erst Dessaignes[7]) war es, der 1854 die Identität derselben mit der Aepfelsäure bestimmt nachwies und so eine von Gmelin[8]) schon vorher ausgesprochene Vermuthung bestätigte.

In Betreff der Boletsäure veröffentlichte Bolley[9]) in den Annalen der Chemie und Pharmacie eine Arbeit, durch welche

1. l. c. pag. 267, auch Berzelius, Lehrb. d. Chemie, Bd. VII, 261.
2. Annal. de chim. t. LXXXV, 13.
3. Annal. des sciences nat. bot. XI, 21 u. 27 (1839) und XIV, 37 (1840).
4. Auszug in Annalen der Pharm. XLVIII, 353 und Journ. für pract. Chemie XXXII, 198.
5. Jahrb. f. pract. Pharm. VII, 222 (1843).
6. Repert. f. Pharm., 3. Reihe, VII, 289 (1851).
7. Compt. rend. XXXVII, 782. Auszug in Annal. d. Pharm. LXXXIX, 120.
8. Dessen Handb. d. Chemie V, 354.
9. l. c. LXXXVI, 44 (1853).

constatirt wurde, dass dieselbe in ihrer Zusammensetzung und in ihren Eigenschaften mit der Fumarsäure übereinstimmen. Diese Ansicht wurde späterhin noch durch Gobley[1]), Lefort[2]) und Dessaignes bestätigt.

Was nun noch eine vielfach in Pilzen gefundene Zuckerart anbetrifft, die bald unter dem Namen „Schwammzucker", bald unter anderem Namen aufgeführt wird, so äusserte schon Vauquelin[3]), dass diese seidenglänzenden Nadeln wohl mit der von ihm und Fourcroy in den Algen, Melonen und Manna entdeckten Zuckerart identisch sein könnte. Diese damals ausgesprochene Vermuthung hat heute ihre Bestätigung gefunden, man weiss, dass sich Mannit weit im Pflanzenreiche verbreitet findet. Als Beispiel der damals über die Begriffe Schwamm- und Boletsäure herrschenden Confusion möchte ich noch hinzufügen, dass die von Kolbe[4]) sub Boletsäure (acide bolétique) beschriebene Säure von Gmelin[5]) als Schwammsäure bezeichnet wird. Diese wiederum ist aber keineswegs identisch mit Braconnot's acide fongique, welche in Gmelin's organischer Chemie als Pilzsäure, in dem Lehrbuch von Berzelius als Schwammsäure bezeichnet ist.

Die Resultate der Untersuchung des Lärchenschwamms von Buchholz[6]) aus dem Jahre 1808 sind in kurzem nach Berzelius[7]) folgende:

scharfes, nur in kochendem Terpentinöl lösliches Harz	9,00
in kaltem Terpentinöl leicht lösliches Harz	41,00
bitteres Extract, in Wasser löslich	3,00
Gummi und schleimige Materie	6,00
Schwammscelett, wovon 3,3 sich der Holzfaser nähern	30,60
Wasser und Verlust	10,40
Summa . .	100,00

Aus demselben Jahre ist noch die Analyse von Trommsdorff[8]) zu erwähnen. Derselbe erhielt einen in 80 % Alcohol löslichen und

1. Gazette méd. de Paris 1856, No. 6.
2. Journ. de Pharm. et de chim. XIX, 190.
3. l. c.
4. Handwörterb. d. Chemie, Supplementband 1850.
5. Handbuch d. theoret. Chemie, 3. Aufl. 1829, Bd. II, 182.
6. Jahrb. d. Pharm., XIV. Jahrg., 111.
7. Lehrbuch der Chemie, übersetzt von Wöhler, Bd. VII, 443.
8. Berlin. Jahrb. 1808, 111. Ausz. in Berzelius Lehrb. d. Chemie, Bd. VII.

einen darin unlöslichen Bestandtheil. Ersterer betrug 33,6 % des Lärchenschwammes, war in geschmolzenem Zustande rothbraun, in gepulvertem gelbbraun, besass sauren Character und löste sich frisch gefällt leicht in Natronlauge, aus welcher Lösung er nicht durch einen Ueberschuss an Natronlauge gefällt wurde. Der in Alcohol unlösliche Bestandtheil dagegen war von weisser Farbe und wurde von Tr. mit dem Namen „Pseudowachs“ belegt. Dasselbe giebt bei der trockenen Destillation kein Ammoniak. Salpetersäure von 1,24 p. sp. soll es mit grüner Farbe in der Wärme, kalte Schwefelsäure mit rother lösen, aus beiden Lösungen wurde es mit Wasser wieder ausgefällt. Von Aetzalkalien wurde es mit gelbbrauner Farbe gelöst, ein Ueberschuss rief keine Fällung hervor. Die so erhaltenen Lösungen schäumten stark und aus ihnen wurde auf Zusatz von Säure das „Pseudowachs“ wieder gefällt.

Erst nach einem viertel Jahrhundert im Jahre 1832 wurde von Bley[1]) die Untersuchung des Agaricus wieder aufgenommen. Das Resultat dieser Arbeit ist nach Berzelius[2]) folgendes:

Gummi mit bitterem Extractivstoff und in Wasser löslichen pflanzensauren Kalk- und Kalisalzen . . .	8,30
Weiches Harz, zugleich mit den in Wasser löslichen Substanzen ausgezogen	1,20
Pflanzeneiweiss in löslichem Zustande	0,70
Harz, zugleich mit den in koch. Wasser lösl. Substanzen ausgezogen, löslich in Aether, nicht in flücht. Oelen	2,40
Harz, hierauf mit Alcohol ausgezogen, löslich in Aether und flüchtigen Oelen	23,50
Wachsartige Substanz	0,20
Extractivstoff	2,00
Boletsäure	0,13
Weinsäure und Phosphorsäure	1,35
Kali	0,33
Kalkerde	0,16
Coagulirtes Eiweiss und gummiähnliche Substanz . . .	15,50
Harz, ausgezogen durch KoH	9,50
Fungin	15,00
Wasser	11,00

1. Trommsdorff's N. J. XXV, 119.
2. l. c. Bd. VII.

Wiederum vergingen 30 Jahre, ehe eine erneute Analyse des Lärchenschwammes folgte, es scheint, als ob die Thätigkeit, die sich damals auf allen Gebieten der Chemie zu erkennen gab, von nun ab auch auf phytochemischem Gebiete hervortrat, denn jetzt folgen sich in kurzen Zeiträumen eine grosse Anzahl von Arbeiten.

Die erste aus dem Jahre 1863, von Schoonbrodt[1]) ausgeführte Untersuchung brachte im allgemeinen nichts neues. Er fand 2 % einer im Wasser löslichen amorphen Substanz, worin trotz des süssen Geschmackes kein Zucker nachgewiesen werden konnte. Alcohol entzog 65 % eines gelblichen Harzes, welches aus 40 % eines in Aether löslichen gelben Harzes und 20 % einer darin unlöslichen weisslichen Substanz bestand, welche mit dem unpassenden Namen „Agaricin“ belegt wurde. Wittstein[2]) machte schon darauf aufmerksam, dass dieser Name leicht zu Missverständnissen führen könne, indem bereits zwei andere Körper mit diesem Namen bezeichnet worden waren. Einmal der muthmassliche Giftstoff des Fliegenpilzes, das jetzige Amanitin, ein anderesmal ein festes krystallinisches Fett des Champignon[3]), Gobley's[4]) Agaricin.

Schoonbrodt fand im Agaricin keinen Stickstoff, ebenso constatirte er, dass dasselbe keinen glycosidischen Character trage. Die Resultate waren kurz folgende:

Harz	40,00
Agaricin	20,00
Extractive Materie . .	5,00
Faser	35,00

Aus dem Jahre 1868 besitzen wir eine Arbeit von Harz[5]), welche insofern äusserst interessant ist, als er den Harzgehalt der einzelnen Zonen des Pilzes bestimmte und fand, dass derselbe in jeder Zone nach deren Alter ungemein differirte. Er fand die älteren Schichten stets harzreicher als die jüngeren, er macht ferner auf die verschiedene Farbe der Harze aus den einzelnen Zonen aufmerksam, womit nach seiner Meinung wohl das Vorherrschen des einen oder andern Bestandtheils in Einklang zu bringen sein dürfte.

1. Original in Journ. de méd. de Bruxelles und Journ. de pharmacolog. Juni 1863, auch in Wittstein's Vierteljahresschrift f. pract. Pharm. XIII. Bd.
2. Vierteljahresschrift f. pract. Pharm. XIII. Bd.
3. do. do. V, 570.
4. Jahresbericht XVI, 6 und Gazette méd. de Paris 1856, No. 6.
5. Beitrag zur Kenntniss des Polypor. off. (Rostocker Dissertation).

Harz fand keinen durch Alcohol fällbaren Schleim. Bei der Destillation erhielt er keine Spur ätherisches Oel, das Destillat besass nur einen dumpfig-pilzigen Geruch und verhielt sich vollständig indifferent gegen alle Reagentien. Ausser schon mehrfach genannten physicalischen Eigenschaften erwähnt er, dass Chloroform ein helleres hartes Harz aufnehme, während ein dunkleres schmieriges zurückblieb. Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl, fettes Oel lösten manches Harz vollständig, anderes nur theilweise, Eisessig alle dagegen mit Leichtigkeit. Aus der alcoholischen Lösung wird das Harz zum Theil gefällt, welche Eigenschaft er zur Trennung benutzen zu können glaubt.

Auch die Pilzcellulose wurde von ihm in den Bereich der Untersuchung gezogen, jedoch muss ich des Näheren wegen auf die citirte Arbeit verweisen. Erwähnen möchte ich nur noch, dass er bei der Oxydation mit Königswasser oder Salpetersäure Oxalsäure erhielt. Ferner führte er die Cellulose in Nitrocellulose über, welche wohl explosive Eigenschaften besass, aber nicht in Aether-Alcohol löslich war.

Dieser so interessanten Arbeit schliessen sich die von Fleury aus den Jahren 1870 und 1875 an. Die erste beschäftigt sich mit einem in Aether schwer löslichen Bestandtheil, der Agaricussäure, und einem leicht löslichen, dem Agaricusharz. Beide machten ca. 58 % des Pilzes aus. Er erwähnt als neu, dass das Harz nie in deutlich ausgebildeten Krystallen erhalten werden könne, wohl aber in sogenannten Sphaerokrystallen. Der Schmelzpunct wurde zu 89°,7 bestimmt. Auch dieses Harz löste sich in Alkalien zu stark schäumenden Flüssigkeiten, in welchen Metallsalze Niederschläge hervorriefen. Die chemische Zusammensetzung war im Mittel:

C 70,96 %, H 9,58 %, O 19,46 %.

Die Analyse des Baryumsalzes führte zu der Formel $\overline{C}_{51} H_{82} Ba O_{11}$ und zu der des Harzes $\overline{C}_{51} H_{82} O_{10}$.

Die Agaricussäure ist weiss und krystallisirt in microscopischen Nadeln, ihr Schmelzpunct wurde bei 145°,7 liegend gefunden. Wenig darüber erhitzt, bräunte sie sich unter Wasserverlust. Mit Wasser im Kontact verleiht sie demselben saure Reaction. Kalilauge

1. Journ. de pharm. et de chimie, t. XI, 202.

und Ammoniak lösen die Säure zu schleimigen Flüssigkeiten. Das Natronsalz, aus seiner wässrigen Lösung durch Alcohol gefällt, lagert sich in 24 Stunden zu concentrisch gruppirten Nadeln um. Das Ammonsalz dagegen wird nicht gefällt, beim Kochen tritt Zersetzung ein unter Entweichen von Ammoniak. Metallsalze erzeugen in den Lösungen der agaricussauren Alkalisalze Niederschläge. Die Analyse einer selbst nach seiner Meinung nicht reinen Säure ergab:

C 63,44 %, H 9,75 %, O 26,81 %.

Aus dem dargestellten Silbersalz vermochte er keinen Schluss auf die Formel zu ziehen, da sich dasselbe während des Trocknens zersetzte.

Fleury's zweite Arbeit [1]) datirt aus dem Jahre 1875. Als neu bringt er in dieser Abhandlung folgendes. Er führt den Feuchtigkeitsgehalt zu 9,2 % an, ferner eine Trennung des Harzes von der Säure mittelst Aether oder indem er die Agaricussäure als Natronsalz aus alcoholischer Lösung niederschlägt. Obgleich Fleury sich nicht auf Elementaranalysen stützen kann — denn er selbst sagt, dass es ihm unmöglich wäre, aus den erhaltenen Resultaten einen Schluss auf die Formel zu ziehen — so behauptet er doch, dass das Harz das Anhydrid der Säure sei und letztere zu den Fettsäuren in naher Beziehung stände. Der wässrige Auszug gab beim Eindampfen einen krystallinischen Niederschlag, bestehend aus oxalsaurem Kalk, Magnesia und Eisen. Alcohol ruft in der wässrigen Flüssigkeit einen Niederschlag hervor, der mit dem Viscosin Boudier [1]) identificirt wird.

Mittelst verdünnter Säure wurde dem Pilze darauf oxalsaurer und phosphorsaurer Kalk, Magnesia und Eisen entzogen. Sodann will Fleury noch Aepfelsäure gefunden haben, ohne anzugeben, was ihn zu dieser Annahme geführt hat. Mit Kalilauge wurde darauf noch eine Substanz entzogen, welche durch Säurezusatz wieder ausgefällt wurde, dieselbe enthielt 3,12 % Stickstoff.

Die zurückbleibende Cellulose erwies sich noch als sehr unrein, sie gab bei der Behandlung mit Salpetersäure Oxalsäure und Bernsteinsäure.

Der Aschengehalt wurde zu 0,647 % und der Stickstoffgehalt zu 0,49 % gefunden. Die Asche selbst bestand aus Kali, Kalk,

1. Journ. de Pharm. et de chim. 1875 (68).
2. Boudier, die Pilze in öconomischer, chemischer u. toxicolog. Hinsicht.

Magnesia, Eisen und Mangan (?), gebunden an Salzsäure, Kohlensäure, Schwefel- und Phosphorsäure.

Aus demselben Jahre ist noch eine Arbeit von Masing[1]) zu erwähnen, die sich bedeutend eingehender mit dem Pilze beschäftigt. Durch Alcohol vermochte M. die Bestandtheile zunächst in ein weisses und rothes Harz zu scheiden, indem sich ersteres beim Erkalten abschied. Das weisse Harz wurde mittelst Chloroform noch in zwei differente Körper zerlegt. Das darin unlösliche, von saurem Character krystallisirte in langen scharfkantigen Säulen vom Schmelzpunct 125° C. Von Kalilauge wurde es mit Leichtigkeit zu einer schäumenden Flüssigkeit gelöst, aus der es auf Zusatz von Säure wieder ausgefüllt wurde. Die Elementaranalyse ergab folgende Zusammensetzung: C 70,48 %, H 11,03 %, O 18,48 %. Aus Eisessig krystallisirte dieser Körper in anderer Form — eine Acetylverbindung hatte sich nicht gebildet — und die Zusammensetzung war eine andere geworden, C 63,74 %, H 9,85 %, O 26,41 %, welche Resultate mit Fleury's Agaricussäure übereinstimmen. Dieses weisse Harz spaltete sich nicht bei Behandlung mit Schwefelsäure oder alcoholischer Salzsäure, besass also keinen glycosidischen Character.

Das in Chloroform lösliche Harz zeigt sich unter dem Microscop als eine aus Krystallbruchstücken bestehende Masse, die sich zehnmal leichter in Alcohol löst und auch einen bedeutend niedrigeren Schmelzpunct besitzt, derselbe liegt nämlich bei ca. 90° C. Die Elementaranalyse ergab: C 73,19 %, H 10,27 %, O 16,53 %.

Das rothe Harz von intensiv bitterem Geschmack ergab folgende Zusammensetzung: C 69,16 %, H 9,44 %, O 21,4 %. Durch mehrfaches Ausfällen des Harzes aus alcoholischer Lösung mittelst Wasser kann man dem rothen Harz einen Körper von der Zusammensetzung C 61,91 %, H 8,11 %, O 29,98 % entziehen.

Durch Kochen des Harzes mit Kalkmilch und Versetzen des Filtrates mit Salzsäure wurde ein bei 110—115° C. schmelzender weisser Körper erhalten, der sich ebenfalls mittelst Chloroform in zwei Bestandtheile zerlegen liess. Der in Chloroform lösliche hatte die Zusammensetzung: C 78,54 %, H 10,58 %, O 10,88 %, der darin unlösliche C 73,74 %, H 9,18 %, O 17,08 %. Das auf dem

1. Archiv der Pharmacie, Bd. VI, 3. Reihe, p. 111—125.

Filter zurückgebliebene Gemenge von harzsauren Kalksalzen und Kalciumhydroxyd wurde mit Salzsäure vom Kalk befreit und der Harzrückstand mit Alcohol aufgenommen. Die Zusammensetzung war C 67,6 %, H 9,18 %.

Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf das Harz erhielt er Picrinsäure und Bernsteinsäure. Als Producte der trockenen Destillation traten auf: Holzessig und ein dunkelbraunes dickflüssiges Destillat, in welchem er, was gewiss noch sehr der Bestätigung bedarf, Umbelliferon nachgewiesen haben will.

Die letzte aber zugleich wichtigste Arbeit ist erst vor wenigen Jahren vom Apotheker Jahns [1]) in Göttingen geliefert worden, allerdings ergeht sich derselbe darin speciell über die Agaricussäure. Als sehr wesentliches Resultat ergab sich die Identität des Laricins [2]) und Agaricins mit Fleury's Agaricussäure und Trommsdorff's Pseudowachs. Er zeigte ferner die Herstellung reiner Säure und normirte den Gehalt auf ca. 18 %. Die Eigenschaften stimmen im wesentlichen mit den von Fleury angegebenen überein, nur der Schmelzpunct wurde zu 138—139° C. gefunden.

Nach Jahns kommt der Säure die Formel $C_{16}H_{30}O_5$, H_2O zu. Das Krystallwasser verlor dieselbe schon im Schwefelsäureexsiccator mit Leichtigkeit. Die Resultate stimmten mit den von Fleury für die aus Essigsäure krystallisirte Säure erhaltenen überein. Bei stärkerem Erhitzen spaltete die Säure nochmal Wasser ab, womit gleichzeitig der Schmelzpunct herabrückte. Derselbe wurde jedoch niemals constant gefunden, was Jahns veranlasste, ein Gemenge von Säuren und Anhydrid zu vermuthen. Er fasst die Säure als eine zweibasische, dreiatomige Säure auf, so dass ihr folgende Formel zukommen müsste:

$$C_{14}H_{27}(OH)\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} \cdot H_2O.$$

Folgende Salze wurden von ihm analysirt:

das neutrale Silbersalz . .	$C_{16}H_{28}O_5Ag_2$
ein anderes von der Formel	$C_{16}H_{26}O_4Ag_2$
das Kaliumsalz	$C_{16}H_{28}O_5K_2$

Das Natrium, Ammonium und Baryumsalz waren analog zusammengesetzt.

1. Archiv der Pharmac. 21. Bd., Heft 4 (1883).
2. Buchner's Repert. f. Pharm., 2. Reihe 41, (1845) 92.

Nur von rauchender Salpetersäure wurde die Agaricussäure angegriffen, es entstehen hierbei Bernsteinsäure und flüssige Fettsäuren, wie er vermuthet vorwiegend Buttersäure.

Beim Reinigen der Agaricussäure wurde eine ziemliche Menge der sogenannten „Weissen Harze“ erhalten, welche er mit A und B bezeichnete. Die Trennung dieser beiden wurde mit heissem Alcohol ausgeführt, indem zuerst der Körper A in feinen Nadeln krystallisirte. Der Schmelzpunct wurde bei 271—72° C. gefunden. Diese Substanz soll ferner unzersetzt sublimiren, völlig indifferent und unlöslich in Kalilauge sein. Von dem Körper B erwähnt er, dass dessen Lösungen zu einer gallertartigen Masse erstarrten und die Substanz selbst einen sauren Character besässe. Sie sollen beide, jedes zu 3—5 % im Pilze vorhanden sein.

Allgemeiner Gang der Untersuchung.

Behufs leichterer und vollständigerer Erschöpfung wurde der vorher getrocknete Lärchenschwamm mit maschinellen Kräften in feines Pulver verwandelt — ein Stossen im Mörser musste ich wegen zu grosser Belästigung durch den feinen Staub einerseits und wegen zu grossen Verlustes und nicht genügender Feinheit andererseits einstellen. 1000,0 Gramm des so erhaltenen Pulvers wurden mit Petroläther, der keine über 45° siedende Bestandtheile enthielt, anfangs deplacirt, später aber wurde der besseren Erschöpfung und des geringeren Verlustes an Petroläther halber mit dem Mohr'schen Extractionsapparate gearbeitet. Von den Auszügen wurde der Aether abgezogen und der Rückstand in einem geradwandigen Gefäss, um die Efflorescenz zu vermeiden, von den letzten anhaftenden Spuren vollends befreit. Der Rückstand betrug ca. 66,0 Gramm oder 6,6% vom Gewichte des Lärchenschwammes. Jedoch scheint die Quantität keine constante zu sein, denn bei anderen Extractionen erhielt ich eine geringere, zwischen 4—6% schwankende Ausbeute.

Es wurde auf diese Weise ein röthlich-gelbes Oel erhalten, welches bis jetzt noch nicht nachgewiesen ist, dessen Quantität ja nicht bedeutend, dessen Existenz aber immerhin sehr wichtig und interessant ist. Das Oel erstarrte innerhalb weniger Tage durch Ausscheidung einer weissen, in seidenglänzenden concentrisch gruppirten Nadeln krystallisirten Substanz. Der flüssig gebliebene Antheil konnte durch Abpressen zwischen Fliespapier von den Krystallen getrennt werden. Ich will hier noch des Umstandes Erwähnung thun, dass die Petroläther-Auszüge fluorescirten und dass die ersteren mehr flüssigen Oeles, die letzten mehr von der festen Substanz enthielten, wesshalb die Extraction möglichst lange fortgesetzt wurde.

Der Rückstand von der Petrolätherextraction wurde sodann im Trockenschrank vollständig von noch anhaftendem Aether befreit, wieder zerrieben und mit kaltem Wasser so lange behandelt, bis die ablaufende Flüssigkeit fast nicht mehr gefärbt war.

Ich möchte hier noch Erwähnung thun, dass ich zu diesem modus extrahendi durch langwierige wochenlange Vorarbeiten und negative Erfolge gekommen bin, denn die vorhandenen Literaturangaben waren entweder unzureichend oder die Autoren hatten nur einzelne, nie die Gesammtheit der Bestandtheile bei der Darstellung ihrer Präparate ins Auge gefasst. Demzufolge sagte ich mich von den älteren Publicationen vollständig los und suchte nach einem neuen Trennungsverfahren.

Anfänglich liess ich dem wässrigen und salzsauren Auszug den spirituösen vorausgehen, bis ich durch die Gegenwart von Zucker und Gerbsäure in dem alcoholischen Auszug darauf geführt wurde, in der weiter zu beschreibenden Weise zu operiren. Es war mir nämlich trotz der vielen Bemühungen nicht möglich, obige und andere Körper von dem Harzgemenge zu trennen.

Die erhaltenen kalten Auszüge coagulirten beim Eindampfen, indem sich Schleim und Eiweisssubstanzen abschieden, von denen sie durch Filtration befreit wurden. Beim Concentriren der stets sauer reagirenden Auszüge und mehr noch nach erfolgtem Erkalten schied sich ein Krystallmehl aus, welches von der Flüssigkeit getrennt untersucht wurde. Dies Krystallmehl löste sich nur wenig in Wasser, aber leicht auf Zusatz von Salzsäure. Die Untersuchung ergab, dass es aus phosphorsaurer Magnesia und Eisenoxyd und oxalsaurem Kalk bestand, welchem geringe Mengen von Chlorkalium und schwefelsaurem Kalium beigemengt waren. Die anfangs hellgelben Flüssigkeiten nahmen bei der Concentration eine dunkle fast schwarze Farbe an. Ueber die weitere Untersuchung werde ich im speciellen Theile berichten.

Darauf wurde mehrmals mit salzsäurehaltigem Wasser extrahirt und die so erhaltenen Auszüge mittelst Eindampfen von der überschüssigen Säure befreit. Es resultirte ein dunkel gefärbter hygroscopischer Rückstand, welcher mit Wasser und sodann mit verdünntem Alcohol aufgenommen und filtrirt wurde. Wenn auch der salzsaure Auszug die an ihn geknüpften Hoffnungen nicht erfüllt hat, so ist doch die Ausführung dieser Operation in sofern von Vortheil, als dadurch die verschiedenen Harzsäuren vollständig frei von fixen Basen erhalten werden und der Reinigung nicht so grosse Schwierigkeiten entgegensetzen.

Hierauf erst liess ich dann die Extration mittelst siedenden Alcohols folgen. Trotzdem ich mit feinem Pulver operirte und mit siedender Flüssigkeit arbeitete, nahm doch die vollständige Erschöpfung lange Zeit in Anspruch, denn selbst nach dem fünften und sechsten Male floss der Alcohol noch gefärbt ab. Von den gemischten Auszügen wurde der Alcohol abdestillirt, der Rückstand noch heiss in eine Porzellanschale gebracht und darin soweit vom Weingeist befreit, bis die Harzmasse nach dem Erkalten eine brüchige Consistenz angenommen hatte. Darauf wurde das Ganze in dünne Blättchen zerzupft im Trockenschrank vollständig von anhaftender Feuchtigkeit befreit. Es liess sich alsdann nach dem Erkalten mit Leichtigkeit zu einem hellbraunen Pulver zerreiben. Das so erhaltene Harzgemenge betrug 335,0 Gramm oder 67 % des ganzen Lärchenschwammes. Es ist das Vorkommen einer so ungeheuren Menge Harz jedenfalls das einzige Beispiel in der Natur. Ja Harz giebt in seiner erwähnten Arbeit an, dass ältere Pilze, vor allem aber, dass die älteren, inneren und oberen Zonen eines jeden Pilzes ihm bis zu 79 % Harz gegeben hätten.

Wie schwierig nun die Isolirung und die Reindarstellung der einzelnen Bestandtheile dieses so erhaltenen Harzgemenges ist und wie unvollkommen die Trennungsmethoden bis in die Neuzeit hinein waren, dafür mögen die folgenden Aeusserungen verschiedener Autoren sprechen.

Fleury[1]) sagt in seiner Arbeit „l'éther pur est encore celui qui les dissout le plus inégalement. Néanmoins son emploi présente de telles difficultés que désormais nous aurons recours à la destillation en presence de l'alcool pour opérer cette séparation.“ Fleury fand auf diese Arbeit hin nur 2 differente Substanzen, während er ihre Zahl in einer späteren [2]) auf 3 vermehrt, in der That sind aber wenigstens fünf verschiedene Körper vorhanden. Er beklagt sich ferner über die so schwierige Reinigung der einzelnen Substanz und auch Masing[3]) sagt: „Aus den nicht übereinstimmenden Analysen konnte kein Schluss auf die Formel gezogen werden“. Ueberdies gilt dieser Ausspruch noch der am leichtesten rein zu erhaltenden Säure. Ueberhaupt scheint mir die Trennung mittelst

1. Journ. de pharm. et de chim. 1870, pag. 202.
2. do. do. 1875, pag. 68.
3. Archiv der Pharmacie, 1875 l. c.

Alcohol allein wenig zur Isolirung geeignet, was auch die verschiedensten Analysen der beiden genannten Autoren beweisen. Flückiger[1]) sagt ebenfalls sub „Boletus Laricis“: „die Trennung dieses bitter und scharf schmeckenden Harzgemenges ist noch nicht in befriedigender Weise erreicht worden“.

Anfangs trennte ich das rothe von den weissen Harzen dadurch, dass ich das erhaltene Harzpulver mit Aether extrahirte und die einzelnen Bestandtheile des weissen Harzes weiter durch verdünnten Alcohol und Chloroform trennte. Erst als ich später von der Arbeit Jahn's Kenntniss erhielt und die erzielten Resultate zufriedenstellende waren, folgte ich im allgemeinen diesen Angaben.

Aus den stark concentrirten alcoholischen Auszügen schieden sich nämlich beim Erkalten die „weissen Harze“ ab, während das rothe in Lösung blieb. Die ersteren wurden auf einem leinenen Colatorium gesammelt und getrocknet. Aus diesen wurde sodann die Agaricussäure mit 60 % warmen Alcohol ausgezogen, während die Harze, welche Jahns mit A und B bezeichnet, ungelöst blieben. Diese wurden wieder ihrerseits mittelst siedenden absoluten Alcohols getrennt.

Hierauf wurde mit verdünnter Kalilauge der Lärchenschwamm weiter extrahirt. Die Auszüge mussten zu unzähligen Malen wiederholt werden, weil die erhaltenen Colaturen beständig gefärbt waren. Die Auszüge wurden filtrirt und mit Säure wieder ausgefällt, um einer eventuellen Untersuchung zu dienen.

Die nach Erschöpfung mit den verschiedensten Agentien verbleibende Zellsubstanz war in noch feuchtem Zustande ungeheuer voluminös, nachdem sie aber durch Trocknen ihr Wasser verloren hatte, besass sie ein hornartiges Ansehen und setzte dem Zerbrechen grossen Widerstand entgegen. Nach dem Trocknen besass sie ein aussen schwarzes, nach innen zu mehr graues Aussehen. Auch sie wurde in der Absicht einer späteren Prüfung aufbewahrt.

---

1. Pharmacognosie des Pflanzenreiches, 2. Aufl.

Uebersicht des Ganges.

1. Petroläther-Auszug (Fettes Oel).
2. Wässriger Auszug.
3. Salzsaurer Auszug.
4. Alcoholischer Auszug (96 %).

löslich — unlöslich

α = rothes Harz — weisse Harze

löslich in 60 % Alcohol — unlöslich in 60 % Alcohol

β = Agaricussäure — Harz A und B

löslich in absol. Alcohol — unlöslich

γ = Harz A — δ = Harz B.

5. Alcalischer Auszug.
6. Cellulose.

Aschenanalyse

und

Gesammtstickstoffbestimmung.

Bevor ich zur Aschenanalyse schritt, musste ich, um nicht zu falschen Resultaten zu gelangen, den Feuchtigkeitsgehalt des Lärchenschwammes feststellen. Diese Bestimmung wurde mit ungeschälter, frisch zerkleinerter Substanz im Trockenkasten bei einer 60° nicht überschreitenden Temperatur ausgeführt. Der Verlust betrug 5,76 %, während Fleury den Feuchtigkeitsgehalt zu 9,2 % gefunden hatte, eine Differenz, die sich aus der Hygroscopicität der Pflanzen auf leichte Weise erklärt.

Mit Rücksicht darauf wurden 1060,0 Gramm natureller Waare, gleich 1000,0 trockener Substanz, in einer blanken eisernen Schale verkohlt, was beiläufig bemerkt, in Folge des hohen Harzgehaltes sehr schwer hielt und daher lange Zeit in Anspruch nahm. Mit Zunahme der Hitze trat nämlich das Harz aus den Zellen heraus und überzog die ganze Masse derartig, dass alles zu einem dicken Brei zusammenfloss, welcher schliesslich bei gesteigerter Temperatur Feuer fing und unter Hinterlassung einer glänzenden voluminösen Kohle mit stark russender Flamme verbrannte. Die so erhaltenen kohligen Massen wurden in der Schale zerrieben und schliesslich in einer Platinschale weiter verbrannt. Um eine möglichst vollständige Verbrennung zu erreichen, was mit grossen Schwierigkeiten verknüpft war, wurde der pulverförmige Rückstand mehrfach erkalten gelassen, von neuem zerrieben, sodann mit Wasser behufs leichterer Verbrennung der Kohle durchfeuchtet und wiederum bis zum eintretenden Rothglühen erhitzt, bis der Rückstand ein grauweisses Aussehen besass. Es betrug die so erhaltene Asche incl. der nie fehlenden Verunreinigungen 15,48 Gramm. Die nach Fresenius ausgeführte qualitative Aschenanalyse ergab folgendes:

Die mit Wasser erhaltene Lösung brauste auf Zusatz von Salzsäure auf, es entwickelte sich

Kohlensäure und Schwefelwasserstoff,

letzterer natürlich von durch Kohle reducirten Sulfaten herrührend. In der Lösung wurden noch nachgewiesen

Phosphorsäure,
Chlorwasserstoffsäure,
Schwefelsäure,
Calcium,
Magnesium,
Kalium,
Natrium.

Die mit Wasser erschöpfte Asche wurde alsdann mit Salzsäure behandelt, zur Trockene eingedampft, der Rückstand wieder mit Salzsäure befeuchtet und mit Wasser aufgenommen. In der so erhaltenen Lösung wurde

Eisen,
Calcium,
Magnesium

an Phosphorsäure gebunden gefunden.

Der bei der Behandlung mit Salzsäure ungelöst gebliebene Theil wurde mit Natriumcarbonatlösung im Ueberschuss gekocht, filtrirt, mit Salzsäure eingedampft, schwach geglüht und wieder mit Wasser aufgenommen. Auf diese Weise wurde eine minimale Menge Kieselsäure gefunden, herrührend aus löslichen Silicaten. Der schliesslich verbleibende Rückstand wurde alsdann noch mehrfach mit Wasser ausgewaschen und auf einem gewogenen Filter im Trockenkasten getrocknet. Der Rückstand betrug 0,635 Gramm, so dass sich also der wirkliche Aschengehalt des Pilzes darnach auf 1,081 berechnet. Obgleich ich die Asche mehrfach auf Mangan hin untersuchte, da ein solcher Gehalt von Fleury in seiner zweiten Arbeit angegeben wird und sein Vorkommen auch schon in anderen Pilzen constatirt ist, so war es mir doch nicht möglich dasselbe nachzuweisen. Selbst die so empfindliche Probe mit Salpetersäure und Mennige liess im Stich, so dass ich wohl berechtigt bin, die Angabe Fleury's als auf einen Irrthum beruhend zu bezeichnen.

Ebenso wenig stimmt der oben zu 1,081 % angegebene Aschengehalt mit dem von Bouillon-Lagrange zu 0,69 % und

Fleury zu 0,647 % gefundenen überein. Um sicher zu sein, dass nicht etwa eine Täuschung meinerseits dieser Differenz zu Grunde liege, bestimmte ich den wirklichen Aschengehalt noch einmal und kam dabei zu demselben Endresultat, so dass ich den von mir citirten Aschengehalt als richtig aufrecht erhalten muss.

Quantitative Analyse.

Bestandtheile der Asche	Procentgehalt der reinen Asche	Auf Verbindungen berechnet	Procentgehalt der reinen Asche
CO_3	24,85	Na Cl	7,14
Cl	4,33	$K_2 SO_4$	4,59
SO_4	2,53	$Si O_2$	2,33
$Si O_2$	2,33	$K_2 CO_3$	30,65
Ka	24,80	$Fe_2 O_3$	4,81
Na	2,81	$Ca_3 (PO_4)_2$	6,12
PO_4	21,56	$K_3 PO_4$	9,83
Fe	1,67	$Mg_3 (PO_4)_2$	18,49
Ca	2,37	$Mg CO_3$	16,14
Mg	9,69		

Obige Zusammensetzung der Asche zeigt wieder deutlich, dass den Pilzen im allgemeinen ein auffallend hoher Gehalt an Phosphorsäure und Alkalien eigen. Hier speciell tritt noch der ziemlich hohe Gehalt an Magnesiumverbindungen hervor.

Die Gesammtstickstoffbestimmung

wurde nach der Methode von Will und Varrentrap ausgeführt und zwar mit der Modification, dass Normal-Salzsäure in einer Peligot'schen Röhre vorgelegt und der Ueberschuss nachher mit Normal-Kalilauge zurückgemessen wurde.

Analyse I,

angewandt 1,538 Gramm Agaricuspulver,

vorgelegt 10 CC Normal-Salzsäure,

zum Zurückmessen 9 CC Normal-Kalilauge gebraucht,

also war nur 1 CC Normal-Salzsäure zum Sättigen des gebildeten Ammoniaks nothwendig gewesen, was 0,014 Stickstoff entspricht oder in Procenten ausgedrückt (1,538 : 0,014 = 100 : x) x = 0,910 %.

Analyse II,

angewandt 2,442 Gramm Substanz
vorgelegt 10 CC Normal-Salzsäure
zum Zurückmessen 8,4 CC Normal-Kalilauge verbraucht,

also waren 1,6 CC Normal-Salzsäure zum Sättigen des gebildeten Ammoniaks nothwendig gewesen, was 0,0224 Stickstoff entspricht oder in Procenten ausgedrückt $(2{,}442 : 0{,}0224 = 100 : x)\ x = 0{,}917\ \%$.

Wie gewöhnlich treten auch hier im Laufe der Operation bedeutende Mengen brennbarer gasförmiger und flüssiger Kohlenwasserstoffe auf.

Vergleichen wir nun diese erhaltenen Resultate mit den Angaben Fleury's, der einzigen bekannten Stickstoffbestimmung des Lärchenschwammes, so findet man eine bedeutende Differenz. — Fleury giebt nämlich nur 0,49 % N an. — Ich wiederholte desshalb die Analyse und die Resultate stimmten ja, wie aus den vorher angegebenen Analysen hervorgeht, gut überein. Ich muss umsomehr den gefundenen Stickstoffgehalt als Durchschnitt annehmen, als das Material dazu einer aus 5 Kilogr. Agaricus hergestellten Menge Pulver entnommen war.

Destillation des Agaricus
mit Kalkmilch.

Durch die Bemerkung Bouillon-Lagrange's, dass sich beim Erhitzen des Lärchenschwamms mit Kalkmilch Ammoniak entwickele, wurde ich angeregt, die Untersuchung von neuem vorzunehmen, weil das Auftreten dieser Base einiges Misstrauen in mir erregte. Allerdings ist es mir nicht möglich zu sagen, aus welcher Verbindung sich das Amin bildet oder ob es sogar schon als solche in dem Pilze gebunden oder frei vorkommt. Ich hielt jedoch die erhaltenen Resultate für zu interessant, als dass ich sie nicht erwähnen möchte. Wie schon aus der Stickstoffbestimmung hervorgeht, kann auch der Gehalt an dem gefundenen Amin nur ein minimaler sein, ich habe mich desshalb nur mit wenigen Untersuchungen befassen können.

Der fein gepulverte Pilz wurde mit frisch gelöschtem Kalk unter Zuhülfenahme von so viel Wasser, dass das Magma einen dünnen Brei bildete, der Destillation unterworfen. Bevor ich in Folge auftretenden starken Schäumens zur Destillation gelangte, war ich wegen Uebersteigens gezwungen, die Operation zu unterbrechen. Beim Auseinandernehmen des Apparates fiel mir ein eigenthümlicher, dem Kolben entströmender Geruch auf, der unmöglich dem Ammoniak selbst, wohl aber einem substituirten Ammoniak angehören konnte. Ich destillirte schliesslich aus einem sehr geräumigen Kolben mit gespannten Dämpfen in der Hoffnung, somit die störende Schaumbildung umgehen zu können, leider vergebens. Nur indem ich zeitweise die Destillation sistirte, konnte ich kleine Quantitäten Destillat sammeln. Trotzdem ich mit Salzsäure angesäuertes Wasser zur Absorption vorgelegt hatte, entwich doch anscheinend ein Theil dieses leicht flüchtigen oder gasförmigen Körpers, bis ich schliesslich das Rohr direct in die verdünnte Säure tauchen liess.

Die Reaction des reinen Destillats war alcalisch, also die Annahme eines substituirten Ammoniaks naheliegend. Die Destillation wurde nun so lange fortgesetzt, bis das Destillat nicht mehr alcalisch reagirte. Alsdann wurde die in der Vorlage befindliche Flüssigkeit im Wasserbade eingedampft, worauf ein weisses, in Wasser leicht lösliches Salz zurückblieb, welches sich schon von Chlorammonium leicht dadurch unterschied, dass es in absolutem Alcohol löslich war. Dies so erhaltene Salz krystallisirte aus Alcohol in wunderschönen Nadeln, die an der Luft wenig beständig waren. Es wurde das Platin- und Goldsalz und das Picrat dargestellt, aber nur in ganz geringen Mengen, da mir ja nur im Ganzen wenige Decigramm zur Verfügung standen. Das Platinsalz krystallisirte in goldgelben Pyramiden, und wurde, nachdem es mittelst Alcohols vom überschüssigen Platinchlorid befreit war, bei 100° getrocknet und zur Pt-Bestimmung verwandt.

Gefunden	Berechnet für
1) 0,115 des Platindoppelsalzes gaben 0,048 Pt = 41,73 % Pt.	$[N H_2 (C H_3) H Cl]_2 Pt Cl_4$
2) 0,065 gaben 0,027 = 41,53 % Pt.	41,56 % Pt.

Das Golddoppelsalz krystallisirte in weissen äusserst zarten concentrisch gruppirten Nadeln beim langsamen Verdunsten der salzsauren Lösung. Das Picrat krystallisirte gleichfalls in Nadeln. Wegen Mangels an Material musste von einer directen C, H u. N Bestimmung abgesehen werden.

Petroläther-Auszug.

Die Extraction des Fettes wurde im Mohr'schen Extractionsapparate vorgenommen. Ich erhielt auf diese Weise concentrirte Lösungen, von welchen dann die letzten Reste des Petroläthers durch Einsetzen des Becherglases in ein Wasserbad befreit wurden, bis kein Geruch nach Petroläther mehr wahrzunehmen war und bis Gewichtsconstanz constatirt wurde. Die Menge des so erhaltenen Fettes variirte zwischen 4 und 6 % bei den verschiedenen Extractionen. Die Farbe desselben war röthlich-gelb bis bräunlich-gelb. Die verdünnten Petrolätherlösungen zeigten starke Fluorescenz und zwar bei durchfallendem Lichte röthlich-gelbe bis gelbe, bei auffallendem smaragdgrüne. Bei dieser Erscheinung fiel mir ein, dass in verschiedenen für chlorophyllfrei gehaltenen Parasiten und Saprophyten geringe Quantitäten Chlorophyll, wenn ich nicht irre, zuerst von Wiesner nachgewiesen worden seien, demzufolge glaubte ich die beobachteten Fluorescenzerscheinungen der Gegenwart von Chlorophyll zuschreiben zu müssen. Ich untersuchte desshalb das gewonnene Oel mittelst des Spectroscops, vermochte aber nicht die von Tschirch angegebenen Absorptionsstreifen aufzufinden. Jene erwähnten Fluorescenzerscheinungen kommen dem flüssigen Antheile des Fettes zu, wie sich nach Entfernung des krystallisirbaren Antheils herausstellte.

Die Consistenz des Oeles war anfangs unbedeutend dickflüssig, nahm aber schon in wenigen Stunden zu, bis schliesslich ein Erstarren der ganzen Masse eintrat, bedingt durch einen in seidenglänzenden Nadeln krystallisirenden Körper. Derselbe scheidet sich auch aus der Petrolätherlösung des Fettes in wohlausgebildeten Krystallen aus, ein Zeichen, dass er nur in geringem Grade darin löslich ist. Auf blaues Schreibpapier gebracht, hinterblieb auch nach längerem Erwärmen ein deutlicher Fettfleck. Die Reaction des Fettes war deutlich sauer, was auf die Gegenwart freier Fettsäuren hinzudeuten scheint, aber weder Wasser noch verdünnter

Alcohol nahmen nach dem Durchschütteln mit dem Oele eine saure Reaction an. Das specifische Gewicht wurde mittelst des Picnometers bestimmt und bei 15° zu 0,919 gefunden. Auch hierin spricht sich die Aehnlichkeit mit anderen fetten Oelen aus, deren specifisches Gewicht ja im allgemeinen zwischen 0,900 — 0,970 schwankt. Auch auf sein Verhalten gegen den polarisirten Lichtstrahl wurde das Oel untersucht, es erwies sich optisch inactiv.

Das Fett löst sich vollständig und leicht in 96 % Alcohol, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Amylalcohol, Chloroform, schwer oder kaum in Methylalcohol und Aceton, letzteres unter Zurücklassung des krystallisirten Bestandtheils. Eisessig löste es mit prachtvoller smaragdgrüner Fluorescenzerscheinung. Wird das Fett mit verdünntem Alcohol unter Erwärmen geschüttelt, so tritt wohl Lösung ein, aber beim Erkalten scheidet es sich wieder auf der Oberfläche ab und der darunter befindliche Alcohol hinterlässt beim Verdampfen nur Spuren gelöst gewesenen Fettes, ein Zeichen, dass das Fett in verdünntem Alcohol so gut wie unlöslich ist.

Erwähnen möchte ich noch, bevor ich zur chemischen Untersuchung übergehe, dass durch den Petroläther auch eine kleine Quantität eines grünlich-gelben Weichharzes extrahirt worden war, welches sich bei Beendigung der Extraction am Boden des Extractionsgefässes angesammelt hatte. Die ätherische Fettlösung konnte leicht davon abgegossen werden, worauf alsdann das Weichharz mit Alcohol gelöst wurde. Nach erfolgter Filtration und nach Verdampfen des Weingeistes resultirte dann eine grünlich-gelbe und weiche Masse.

Es sind also durch Petroläther ausgezogen worden:

a. ein flüssiges Fett,
b. ein krystallisirter Körper, ursprünglich im Fett gelöst,
c. ein Weichharz.

Beim Verdünnen des erstarrten Fettes mit Petroläther blieb der krystallisirende Antheil ungelöst und konnte so durch Filtration vom flüssigen Fett getrennt werden. Der Rückstand auf dem Filter wurde dann durch wiederholte Umkrystallisation und Abpressen des flüssigen Antheils gereinigt und auf diese Weise eine in Nadeln krystallisirende weisse Substanz erhalten, auf welche ich im speciellen Theil genauer eingehen werde.

Der flüssige Antheil des Fettes wurde sodann mit alcoholischer Kalilauge verseift und zwar bei Wasserbadtemperatur. Es resultirte eine klare braune, stark schäumende Lösung. Während des Verseifungsprozesses nahm ich wahr, dass mit den Alcoholdämpfen ein angenehm riechender Körper entwich, welcher erst im Verlaufe der Operation freigeworden sein musste, da dem Fette selbst dieser Geruch nicht eigenthümlich war. Masing sagt in seiner Arbeit, dass er beim Kochen des Harzes mit Kalkmilch das Auftreten eines aromatischen, an Melilotenkraut erinnernden Geruchs bemerkt habe. Es ist dies unbedingt derselbe Körper, den auch ich beim Verseifen beobachtete. Die Gegenwart des Fettes und also auch dieses flüchtigen Spaltungsproductes in dem Harz erklärt sich leicht daraus, dass der Harzextraction nicht eine Erschöpfung mit Petroläther vorangegangen war. Da das Fett auch in Alcohol löslich, so musste es hier als Verunreinigung des Harzes auftreten und bei der Verseifung mit Kalkmilch zur Bildung jenes aromatischen Körpers Anlass geben.

Da ich in dem vorliegenden Fette ein Glycerid vermuthete, so wurde zur Isolirung des muthmasslichen Glycerins und der Fettsäuren geschritten. Zunächst wurde die Kaliseife ausgesalzt, also in Natronseife übergeführt, die Trennung der Seife von der Unterlauge wurde leicht durch Einsetzen des Becherglases in ein Wasserbad erreicht. Dabei sammelte sich die Natronseife auf der Oberfläche an und konnte ohne Mühe nach dem Erkalten von der Unterlauge getrennt werden. Die so erhaltene Seife wurde alsdann zur Trockene eingedampft, mit Alcohol aufgenommen und eventuell noch vorhandenes Aetzkali durch Einleiten von Kohlensäure zu in absolutem Alcohol unlöslichem Carbonat umgewandelt. Darauf wurde von den ausgeschiedenen Salzen abfiltrirt und ich erhielt so eine reine alcoholische, braungefärbte Seifenlösung. Diese Lösung wurde sodann vom Alcohol befreit, mit Wasser verdünnt und sollte so zur Darstellung von Salzen und der freien Fettsäuren dienen.

Darauf ging ich an den Nachweis des Glycerins, das sich in der Unterlauge gelöst befinden musste. Es wurde dieselbe vorsichtig eingedampft und die rückständige Salzmasse mit Alcohol aufgenommen. Das Filtrat, welches also jetzt das Glycerin enthalten musste, wurde nochmals der Abscheidung der letzten Salzreste wegen vom Alcohol befreit und der Rückstand mit Aether-Alcohol

aufgenommen. Diesen Auszug liess ich dann bei niedriger Temperatur langsam verdunsten und prüfte den unbedeutenden Rückstand auf Glycerin. Es fiel mir gleich anfangs auf, dass derselbe nicht süss schmeckte. Als ich dann mit saurem schwefelsaurem Kali im Reagensrohre erhitzte, trat kein Acrolein-Geruch auf, ebensowenig beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd. Auch als ich mit Jodphosphor erhitzte, bemerkte ich nicht den so characteristischen Jodallyl-Geruch. Da alle Reactionen ein negatives Resultat gaben, erhitzte ich das Oel als solches im Reagircylinder, es trat aber auch dann nicht der für Glyceride sprechende Geruch auf. Es geht also aus dem ganzen Verhalten hervor, dass ich es mit keinem Glyceride zu thun hatte.

Jetzt veranlasste mich der bei der Verseifung wahrgenommene Geruch, die Operation der Verseifung von neuem, aber diesmal mit vorgelegtem Kühler vorzunehmen, um so den anscheinend entwichenen Alcohol im Destillat zu erhalten. Das klare Destillat wurde fractionirt mit Zuhülfenahme des Linnemann'schen Siederohrs, aber auch hierbei vermochte ich keinen Alcohol nachzuweisen. Nur wenige ölartige Tröpfchen, welche den characteristischen Geruch allerdings besassen, zeigten sich auf dem überdestillirten Wasser, mit denen aber nichts anzufangen war. Es drängte mich diese Beobachtung, dass sich der vielgesuchte Alcohol noch in der Seifenlösung befinden müsse und dass nur geringe Mengen mit den Dämpfen mit fortgeführt worden seien.

Ich trat jetzt an die Ausschüttelung der wässerigen Seifenlösung mit Aether heran, um so den vielgesuchten Alcohol in die ätherische Lösung zu bekommen. Hinzufügen möchte ich noch, dass ich in der eben ausgesprochenen Annahme, der Alcohol befinde sich in der Seifenlösung, noch dadurch bestärkt wurde, dass sich beim Stehen der wässerigen Seifenlösung ein krystallinisches Sediment bildete, welches aber beim Erwärmen immer wieder verschwand.

Die ätherischen Ausschüttelungen waren röthlich gefärbt und wurden durch Abdestilliren vom Aether befreit. Als fast der Aether entfernt war, nahm ich schon im Destillationskolben die Bildung von Krystallen wahr. Die geringe rückständige Masse wurde in ein Becherglas gegossen und der Kolben mit Aether nachgespült. Schon diese geringe Menge Aether hatte genügt, um die Krystalle wieder zu lösen. Ich liess desshalb den Aether freiwillig im Becher-

glase verdampfen und erhielt so eine kleine Menge von schön ausgebildeten Krystallen, die sich unter dem Microscop als rhombische Tafeln und zwar als Zwillinge zu erkennen gaben. Die Krystalle liessen sich leicht durch Umkrystallisiren aus Aether reinigen. Der Schmelzpunct derselben lag bei 159° C., beim Abkühlen erstarrte die geschmolzene Masse wieder krystallinisch. (A.)

Es schien sich der ganze krystallisirende obige Antheil vollständig abgeschieden zu haben, denn selbst bei weiterem Concentriren der Flüssigkeit fand keine Krystallisation mehr statt. Jetzt versetzte ich das Filtrat von A mit Alcohol, um eine grössere Verdünnung zu erzielen, aber sofort erstarrte die ganze Masse von neuem zu einem Krystallbrei, der abfiltrirt und durch Pressen von der anhaftenden Flüssigkeit befreit wurde. Die erhaltene Krystallmasse wurde sodann aus heissem Alcohol umkrystallisirt. Ich erhielt so ebenfalls weisse seidenglänzende Blättchen, die sich aber durch Folgendes von A unterschieden. Die Substanz war äusserst weich und fühlte sich fettig an und liess sich mit Leichtigkeit durch Drücken zu einer plastischen Masse vereinigen, was ersteres nicht that. Ausserdem differirte der Schmelzpunct, wie schon aus den eben angegebenen physicalischen Eigenschaften hervorgeht, um mehr als 100°, derselbe lag nämlich bei 50° C. (B.)

Das Filtrat von B. liess nach weiterer Concentration noch einen Körper auskrystallisiren, dessen Abscheidung gewiss vorher durch B verhindert worden war. Er erwies sich als eine in Blättchen oder Nadeln krystallisirende Substanz, deren Schmelzpunct bei 130° lag. Dieser Körper C war schwer und nur durch öfteres Umkrystallisiren aus heissem Alcohol von einer ihm hartnäckig anhaftenden, wachsartigen Substanz (D) zu befreien.

Der hiernach verbleibende Rückstand war röthlich-gelb und ziemlich dickflüssig und zeigte denselben aromatischen Geruch, wie ich ihn bei der Verseifung des Fettes wahrnahm. Da ich durch Behandlung mit Lösungsmitteln diesen flüchtigen Körper nicht von dem zähflüssigen zu trennen vermochte, so versuchte ich, eingedenk dessen, dass eine geringe Menge eines ebenso riechenden Körpers bei der Verseifung als ölige, auf dem Destillat schwimmende Tropfen erhalten war, die Destillation mit gespannten Wasserdämpfen. Die ganze Masse bildete beim Erhitzen mit dem Wasser eine vollständige Emulsion und auf dem Destillat schwammen einige

wenige ölige Tropfen, die ganz den characteristischen Geruch der gesuchten Substanz besassen.

Die vereinigten Destillate wurden in einen Scheidetrichter gebracht und mit Aether ausgeschüttelt, welcher die erwähnte stark riechende Substanz aufnahm. Die so gewonnene ätherische Lösung wurde erst im Wasserbade vom grössten Theil des Aethers befreit und darauf der Rückstand der freiwilligen Verdunstung in einem Becherglase überlassen, weil ich Verflüchtigung des Körpers befürchtete. Es hinterblieben leider nur wenige ölige, gelbe Tropfen, welche jetzt aufs intensivste den viel genannten Geruch besassen. (E.)

Es ist dies unbedingt derselbe Stoff, den Masing beim Erhitzen des Harzes mit Kalkmilch erhielt, von dem er sagt, dass er einen an Melilot erinnernden Geruch besässe. Ob der Geruch nun wirklich daran erinnert, glaube ich dahingestellt lassen zu müssen, so viel ist aber gewiss, dass er sehr anderen aromatischen Verbindungen ähnlich ist. Es erklärt sich sehr leicht, dass M. beim Kochen des Harzes mit Kalkmilch diesen Geruch wahrnahm, dadurch, dass das Fett, welches ja von M. nicht vorher extrahirt war, durch die Behandlung mit heissem Alcohol ausgezogen wurde und so in das Harzgemenge gelangte.

Dass dieser Körper kein ätherisches Oel ist, liegt auf der Hand, er war nur nicht frei, sondern gebunden im Fett vorhanden und wurde erst durch den Verseifungsprozess in Freiheit gesetzt. Es ist demnach eher anzunehmen, dass wir es mit einem Alcohol zu thun haben, der durch das Kalciumhydroxyd aus einem Aether abgespalten wurde. Doch darüber später.

Die in der Retorte zurückgebliebene emulsionsartige Masse wurde sodann durch Watte gegossen, um von geringen Mengen aufschwimmenden Harzes befreit zu werden, und dann mit Aether ausgeschüttelt. Es ging dabei dieselbe dickflüssige röthliche Masse in Lösung, welche nach dem Verdunsten des Aethers gewonnen wurde. (F.)

Treten wir jetzt an die bei der ursprünglichen Aether-Ausschüttelung zurückgebliebene Seifenlösung. Die mehrere Tage bei Seite gestellte alcoholische Seifenlösung hatte inzwischen ein flockiges Sediment von weisslich-gelber Farbe abgeschieden, während die darüber stehende Lösung dunkel gefärbt war. Durch weitere

Concentration gelang es, noch mehr dieser schwer löslichen Natronseife zu erhalten. Von beiden, sich in Bezug auf Löslichkeit in Alcohol unterscheidenden Seifen wurden wässerige Lösungen hergestellt, die zur Gewinnung von Salzen und Säuren dienen sollten. Die Säuren wurden durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Es resultirten schwach gelbe bis röthlichgelbe Säuren, welche nicht erstarrten und deutlich den Geruch von Fettsäuren besassen.

Auch wurde ein Theil der Seifen auch daraufhin geprüft, ob flüchtige Fettsäuren vorhanden wären, aber das Destillat zeigte keine saure Reaction, es war also somit die Abwesenheit derselben constatirt.

Gelbe, harzartige Substanz aus dem Petroläther-Auszuge.

Die bei der Extraction des Agaricus-Pulver mit Petroläther in kleiner Menge gewonnene gelblich-grüne Harzmasse war anfänglich vollständig weich und klebrig. Sie löste sich mit Leichtigkeit in Alcohol, noch leichter in Aether zu einer gelben, Lacmus röthenden Flüssigkeit. Wurde sie auf dem Platinblech erhitzt, so entwickelten sich Dämpfe, die denen ähnlich riechen, welche beim Erhitzen der Fette auftreten, bis schliesslich die gasförmigen Producte mit helleuchtender Flamme verbrannten. Der Schmelzpunct der mittelst Aether gereinigten Substanz lag bei 75°. Die Elementaranalyse lieferte folgende Resultate:

	Gefunden	Berechnet für C_{15} H_{20} O_4
C	68,18 %	68,25 %
H	7,80 %	7,60 %

es geben nämlich 0,316 Gramm Substanz:

0,790 CO_2 = 0,21545 C = 68,18 % C

0,222 H_2O = 0,02466 H = 7,80 % H.

Agaricol. $C_{10}\ H_{16}\ O$.

Mit diesem Namen möchte ich jene Substanz benannt wissen, welche sich beim Stehen des Fettes in Nadeln ausscheidet und das Erstarren desselben verursacht. Der Schmelzpunct des reinen krystallisirten Körpers lag bei 223° (uncorr.), es trat Verflüssigung zu einer bernsteingelben Flüssigkeit ein, welche beim Erkalten zu einer aus concentrisch gruppirten weissen Nadeln bestehenden Masse erstarrte. Die Substanz erwies sich nach dem Verfahren von Lassaigne als stickstofffrei. Die Verbrennung wurde mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome ausgeführt und ergab folgende Resultate:

	Gefunden	Berechnet auf
	I.	$C_{10}\ H_{16}\ O$
C	79,00 %	78,94 %
H	10,62 %	10,52 %

nämlich 0,115 Gramm gaben

0,110 H_2O = 0,01222 H = 10,62 % H
0,333 CO_2 = 0,09082 C = 79,00 % C.

II.	C	79,43 %	78,94 %
	H	10,70 %	10,52 %

nämlich 0,137 Gramm gaben

0,132 H_2O = 0,01466 H = 10,70 % H
0,399 CO_2 = 0,10882 C = 79,43 % C.

Ich versuchte das Agaricol zwischen Uhrgläsern und auch im Kohlensäurestrom zu sublimiren, ersteres gelang gar nicht, letzteres nur spurenweise. Dennoch ermuthigte mich dieses zu dem Versuch, die Dampfdichte festzustellen. Ich führte dieselbe im Diphenylamindampf nach V. Meyer und zwar in einer N-Atmosphäre aus, der Versuch musste jedoch wegen stattfindender secundärer Prozesse als nicht ausführbar aufgegeben werden.

Ausser den eben angeführten Eigenschaften und der chemischen Zusammensetzung möchte ich noch einiger Resultate Erwähnung thun, die ich mit dem mir noch zu Gebote stehenden geringen Material erhielt. Zunächst versuchte ich die Einwirkung von Phosphorpentasulfid. Es wurde zu diesem Zwecke feingepulvertes P_2S_5 mit Agaricol gemischt und im Rohre erhitzt. Die so

erhaltene Schmelze wurde alsdann gepulvert und mit Aether ausgezogen und der Aether bei niedriger Temperatur im Wasserbade verdunstet. Die farblose, ätherische Lösung hinterliess einen dickflüssigen Körper, welcher den Geruch eines Mercaptans besass, plötzlich aber schied sich, als ich die entstandene Verbindung von den letzten Spuren anhaftenden Aethers befreien wollte, eine verhältnissmässig nicht unbedeutende Menge Schwefel ab. Dasselbe passirte mir noch ein zweites Mal, trotz aller Vorsichtsmassregeln. Es war damit also wenigstens constatirt, dass sich eine Schwefelverbindung gebildet hatte. Als ich die ätherische Lösung mit Quecksilberoxyd zusammenbrachte, trat anfangs, wahrscheinlich wegen zu grosser Verdünnung, keine Reaction ein, als ich aber etwas erwärmte, schwärzte sich das Quecksilberoxyd, es hatte sich Schwefelquecksilber gebildet, und fein vertheilter Schwefel war in dem Aether suspendirt. Anfangs glaubte ich, dass die Kohlensäure der Luft zersetzend einwirke, dann aber gelang es mir, durch einen Versuch nachzuweisen, dass diese Zersetzung durch die Gegenwart von Wasser äusserst beschleunigt wurde. Brachte ich nämlich von dem schwefelhaltigen Körper auf Wasser, so verschwand derselbe allmälig unter Entwickelung von Gasblasen, welche Schwefelwasserstoff waren und Abscheidung von Schwefel. Alkalisches Bleipapier wurde nämlich geschwärzt und die ausgeschiedenen gelblich-weissen Flocken gaben bei der Oxydation mit Salpetersäure als Resultat Schwefelsäure. Nachdem die Zersetzung vollendet war, hatte die wässerige Flüssigkeit eine saure Reaction angenommen. In der Hoffnung, mit vollständig Wasser und Alcohol freiem Aether bessere Resultate zu erzielen, wiederholte ich nochmals die Operation unter Anwendung eines mit metallischem Natrium entwässerten Aethers, ohne aber zu anderen Resultaten wie vorher zu gelangen.

Jetzt dachte ich wenigstens aus den erhaltenen Zersetzungsproducten einen Rückschluss auf die entstandene Schwefelverbindung machen zu können. Ich zersetzte desshalb die Verbindung vollständig unter Zusatz von Wasser, um ein gleichförmiges Product zu erhalten, filtrirte sodann von dem ausgeschiedenen Schwefel ab und dampfte das Filtrat ein. Das Product war eine geringe Menge eines dickflüssigen öligen Körpers, welcher ebenfalls einen widerlichen Geruch besass. Mit dem vorhandenen Material wurde eine Schwefel-Bestimmung ausgeführt, indem ich die Substanz mit

Bromwasser erhitzte. Dasselbe wurde sofort entfärbt, und nun natürlich so lange weiter zugesetzt, bis die Farbe des Broms nicht wieder verschwand. Nachdem das überschüssige Brom verjagt war, wurde mit Chlorbaryum gefüllt und aus dem niedergefallenen Ba SO_4 der Gehalt an Schwefel berechnet.

Gefunden	Berechnet für $\frac{C_{10}\ H_{15}}{C_{10}\ H_{15}}$ S
10,98 % S	10,60 %

Es dürfte demnach wahrscheinlich sein, dass erst $C_{10}\ H_{15}\ SH$ entstanden war und dieses sich erst unter Abscheidung von Schwefel und Entwickelung von Schwefelwasserstoff zu obengenanntem Sulfid umgebildet hatte. Ob nebenher auch die Bildung einer Sulfonsäure stattgefunden hatte, worauf ich aus der sauren Reaction schloss, halte ich für höchst wahrscheinlich, ohne aber dafür directe Beweise beibringen zu können.

Endlich wurde das Agaricol, welches mir ein Alcohol zu sein scheint, in der Absicht vielleicht die demselben entsprechende Säure zu erhalten, mit ganz verdünnter Salpetersäure am Rückflusskühler erhitzt, bis es vollständig verschwunden war. Nach dem Verjagen der Salpetersäure erhielt ich Krystalle, welche sich als Oxalsäure erwiesen.

A.

Jener im Verlauf der Untersuchung als A bezeichnete Körper, welcher dem Gange der Untersuchung zufolge sich leicht in Aether lösen muss, da er durch Ausschüttelung mit diesem Agens gewonnen wurde, krystallisirte, wie bereits gesagt, in farblosen, perlmutterglänzenden, sich fettig anfühlenden Blättchen, welche weder Geruch noch Geschmack besitzen. Er ist ferner mit Leichtigkeit löslich in Chloroform, ebenso in heissem Alcohol, aus welchem er beim Erkalten grösstentheils wieder auskrystallisirt. Der Schmelzpunct lag bei 159 °. Es stellte sich bei weiterer Untersuchung heraus, dass dieser Körper identisch ist mit jenem einatomigen Alcohol, welcher sich in Eiern, der Galle, vielen Fetten etc. findet, nämlich dem Cholesterin. Auch die ausgeführte Elementaranalyse ergab übereinstimmende Resultate:

Gefunden	Berechnet für $C_{26}H_{44}O.H_2O$
C 80,18 %	80,00 %
H 11,36 %	11,79 %

es geben nämlich 0,1085 Gramm Substanz

0,319 CO_2 = 0,087 C = 80,18 %

0,111 H_2O = 0,01233 H = 11,36 %

Auch die Reaction mit concentrirter Schwefelsäure stimmte mit der des Cholesterins überein, es wurde damit intensiv roth gefärbt; ebenso nahm die Lösung in Chloroform bei der Behandlung mit Schwefelsäure eine rothe Farbe an und die darunter befindliche Schwefelsäure zeigte grüne Fluorescenz. Dieses so nachgewiesene Cholesterin stimmt mit den von Husemann in seinen »Pflanzenstoffen« angegebenen Phytosterin, Caulocholesterin und Paracholesterin wohl in seiner Zusammensetzung überein, aber nicht hinsichtlich seines Schmelzpunctes. Letzteres ist nur bei dem Caulocholesterin der Fall, von welchem der Schmelzpunct ebenfalls bei 158—59° liegend angegeben wird. Leider war es mir wegen der geringen Ausbeute nicht möglich, auch das specifische Drehungsvermögen des erhaltenen Cholesterins festzustellen, welches bei dem Caulocholesterin für $(\alpha)_D = -49{,}6$ sein soll.

Der einzige Fall, dass ein Cholesterin im Fett eines Pilzes angetroffen ist, betrifft den von Husemann[1]) angeführten. Reinke und Rodewald[2]) fanden nämlich im Aethalium septicum, jener bekannten Myxomycete, ein isomeres, wenn nicht sogar identisches Cholesterin, dem sie den Namen Paracholesterin beilegten. Es ist somit nachgewiesen, dass auch dieser Körper im Pilzreich weiter verbreitet ist, als man bisher anzunehmen berechtigt war, und dass das von mir gefundene Cholesterin wohl unzweifelhaft als Caulocholesterin anzusprechen ist.

Mit diesem dürfte zweifellos auch jener von Husemann[3]) als Agaricin bezeichnete Körper zu identificiren sein, von dem als Bestandtheil des Agaricus campestris gesagt wird, dass er in Aether und heissem Alcohol löslich, welch letztere Lösung beim Erkalten glimmerartige Blättchen abscheidet, deren Schmelzpunct bei 148—150° liegt.

1. l. c. pag. 1113.
2. Annal. Chem. u. Pharm. 207, 299.
3. l. c. pag. 288.

B.

Der zweite aus der Seife mittelst Aether ausgeschüttelte Körper, der, wie schon erwähnt, in glänzend weissen Blättchen aus heissem Alcohol krystallisirt und weder Geruch noch Geschmack besitzt, schmolz bei 50 ° C. Seiner Gewinnung nach musste dieser Körper ebenfalls ein Alcohol sein, was zunächst durch die Elementaranalyse Bestätigung fand. Dieselbe ergab nämlich folgende interessante Resultate:

	Gefunden	Berechnet für C_{16} H_{33} OH
C	79,19 %	79,33 %
H	14,24 %	14,05 %

0,136 Gramm Substanz gaben nämlich:

0,477 CO_2 = 0,13009 C = 79,19 %

und 0,209 H_2O = 0,02322 H = 14,24 %

Aus der bestätigt gefundenen Formel geht hervor, dass wir es hier mit jenem Alcohol zu thun haben, der vorherrschend im Wallrath vorhanden ist und Cetylalcohol genannt wird. Soweit mir bekannt, ist das Vorkommen dieses hochatomigen Alcohols noch nicht im Pflanzenreiche constatirt, sondern bisher nur im Thierreich beobachtet worden.

Der kleine noch übrig gebliebene Rest des Alcohols wurde mit dem sechsfachen an Natronkalk auf 220 ° erhitzt, die Schmelze alsdann in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Es musste jetzt die dem Cetylalcohol correspondirende Säure — nämlich die Palmitinsäure — sich durch Oxydation gebildet haben. Der Aether hinterliess beim Verdunsten eine im Wasserbad schmelzende Substanz, deren Schmelzpunct genau bei 61° lag, d. h. die gebildete Säure war in der That Palmitinsäure.

C. D. E.

Die im Laufe der Untersuchung bei der Verseifung erhaltene Substanz C war geschmack- und geruchlos und unterschied sich vom Cetylalcohol schon durch ihren bedeutend höheren Schmelzpunct. Derselbe lag bei 125—26 °. Obgleich mir nach der Reinigung nur Bruchtheile eines Grammes zur Verfügung standen, so

benutzte ich vor allem diese geringe Quantität zur Ermittelung der Zusammensetzung. Die Analyse gab ausserordentlich gute Resultate:

Es gaben nämlich 0,063 Gramm Substanz

0,076 H_2O = 0,00844 H

0,200 CO_2 = 0,05454 C

Summa 0,06298

Es wurde also durch die Analyse constatirt, dass die Substanz nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestand, also mithin einen Kohlenwasserstoff repräsentirte.

	Gefunden	Berechnet für C_{29} H_{54}
C	86,97 %	86,57 %
H	13,40 %	13,43 %

Da sich der Kohlenwasserstoff nicht unzersetzt in Dampfform überführen liess, musste von einer Dampfdichtebestimmung Abstand genommen werden. Zu weiteren Versuchen reichte die Substanz nicht mehr aus.

Der andere mit D bezeichnete wachsartige Körper, der obigen Kohlenwasserstoff begleitete und sich aus dessen Lösung in Spiritus beim Erkalten in öligen Tropfen ausschied und erstarrte, wurde behufs Reindarstellung zur Analyse in Alcohol gelöst. Es musste der Körper längere Zeit mit dem Alcohol erhitzt werden, bis vollständige Lösung eintrat, worauf filtrirt wurde. Aus dem fast farblosen Filtrat schied sich beim Erkalten eine verfilzte lockere Masse ab, welche aus langen feinen Nadeln bestand, deren Schmelzpunct bei 45 ° lag. Die mit dem geringen Material ausgeführte Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für C_{22} H_{46}
C	85,00 %	85,16 %
H	15,00 %	14,84 %

es gaben nämlich 0,080 Gramm Substanz

0,107 H_2O = 0,012 H = 15,00 %

0,249 CO_2 = 0,0680 C = 85 %

Es ist also auch dieser zweite Körper ein Kohlenwasserstoff, wie die Analyse ergeben hat. Leider musste ich auch hier wegen des äusserst geringen Materials, das sich nur nach Decigrammen berechnete, auf weitere Untersuchungen verzichten.

Wie ich schon zeigte, blieb nach dem Ausscheiden aller vorgenannten krystallisirbaren Substanzen aus der Aether-Ausschüttelung der Seife ein rother Rückstand, aus welchem mittelst Destillation ein stark riechender Körper (E) gewonnen werden konnte. Dieser war theils im Destillat gelöst, theils schwamm er in öligen Tröpfchen auf dem Destillat und konnte diesem durch Ausschütteln mit Aether entzogen werden. Es resultirte so eine kleine Quantität eines gelblichen flüssigen Körpers von angenehmem Geruch, dessen specifisches Gewicht geringer als das des Wassers sein musste. Diese Flüssigkeit musste ihrer Entstehung nach einen Alcohol repräsentiren, da, wie ich bereits vorher sagte, dieser Geruch nicht dem Fett eigenthümlich war, sondern erst bei der Verseifung auftrat. Nachdem die Flüssigkeit noch durch Chlorcalcium entwässert war, wurde mit dem kleinen Rest eine Elementaranalyse ausgeführt, die zu folgenden Resultaten führte:

	Gefunden	Berechnet für C_9 H_{18} O
C	76,55 %	76,05 %
H	12,19 %	12,60 %

0,0310 Gramm Substanz gaben nämlich:

0,034 H_2O = 0,00378 H = 12,19 %

0,087 CO_2 = 0,02373 C = 76,55 %

Gegen Lacmus zeigte sich der Körper indifferent. Von einer Bestimmung des Siedepunctes musste aus Mangel an Material Abstand genommen werden.

F.

Der nach dem Abdestilliren der vorgenannten Verbindung C_9 H_{18} O in der Retorte verbleibende Rückstand gab nach der Aether-Ausschüttelung ein anfangs flüssiges, allmälig dick werdendes Product, welches eine röthliche Farbe besass, die der Substanz auf keine Weise entzogen werden konnte. Die Masse war amorph und vollständig geruchlos. Die Elementaranalyse ergab folgende Zusammensetzung:

Berechnet für C_{11} H_{18} O		Gefunden
C	79,39 %	79,35 %
H	10,90 %	10,82 %

0,310 Gramm dieser Verbindung gaben nämlich:

0,902 CO_2 = 0,246 C = 79,35 % C
0,302 H_2O = 0,03355 H = 10,82 % H

In der Meinung, durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd Producte — vielleicht Säuren — zu erhalten, die Aufschluss über den Character der Verbindung geben könnten, unternahm ich diese Operation. Die Schmelze wurde in Wasser gelöst und mit Schwefelsäure versetzt der Destillation mit gespannten Wasserdämpfen unterworfen, um eventuell gebildete flüchtige Säuren im Destillat zu erhalten. Der Destillationsrückstand wurde alsdann mit Aether ausgeschüttelt. Leider erhielt ich nur negative Resultate.

Jetzt wurde noch mit dem Rest die Oxydation mit Salpetersäure vorgenommen. Lebhaft wirkte die Säure unter starker Entwickelung von NO_2 ein. Ein Theil, der absolut nicht mehr angegriffen wurde, schwamm als lockere gelbe Masse auf der Flüssigkeit und wurde von dieser getrennt. Der Filterrückstand — jene gelbe Substanz — wurde nach dem Auswaschen in heissem Alcohol gelöst, aus welchem sie sich ebenfalls wieder in gelben Flocken beim Erkalten absetzte. Diese Substanz wurde auf einen etwaigen Gehalt an Stickstoff geprüft und erwies sich dabei als stickstofffrei. Andererseits wurde das Filtrat eingedampft, aber es hinterblieb nichts; wahrscheinlich war die Oxydation zu energisch gewesen, so dass alles zu Kohlensäure und Wasser oxydirt worden war.

Fettsäuren.

Nach Entfernung aller vorhergenannten Körper blieb allein fettsaures Alkali in Lösung, dieses wurde nun behufs Gewinnung der freien Fettsäuren mit Schwefelsäure versetzt und die jetzt freigewordenen Säuren mit Aether ausgeschüttelt. Ich erhielt so eine flüssige, röthlich-gelbe Masse, welche entweder eine oder mehrere fette Säuren repräsentiren musste. Es wurden mit diesem Product Analysen ausgeführt, die folgende Resultate lieferten:

1) C 75,05 % 2) 75,04 %
H 11,70 % 11,40 %

ad 1. 0,262 Gramm gaben

0,721 CO_2 = 0,19663 C = 75,05 % C
0,276 H_2O = 0,03066 H = 11,70 % H

ad 2. 0,298 Gramm gaben

0,820 CO_2 = 0,22363 C = 75,04 % C

0,306 H_2O = 0,034 H = 11,40 % H

Später bemerkte ich dann, dass die spirituös-wässerige Lösung der Natronseife, wie ich auch bereits erwähnt habe, beim Stehen einen Theil als weissliche, flockige Masse abschied. Ich folgerte daraus, dass ich es mit Salzen verschieden hochatomiger fetter Säuren zu thun hätte, von denen das Natronsalz der Säure von geringerem Atomgewicht in Lösung geblieben wäre, während sich das Salz der Säure mit höherem Atomgewicht ausgeschieden hätte. Demzufolge wurde das ausgeschiedene Salz von dem löslichen getrennt und aus beiden die Säure mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Die beiden erhaltenen Säuren waren flüssig, die des gelöst gebliebenen Natronsalzes röthlich, die des ausgeschiedenen gelblich gefärbt. Erstere lieferte folgende Resultate:

C 75,45 %

H 10,70 %

es gaben nämlich 0,277 Gramm

0,766 CO_2 = 0,209 C = 75,45 % C

0,267 H_2O = 0,02966 H = 10,70 % H

letztere, die Säure des abgeschiedenen Natronsalzes gab nachstehende:

C 73,90 %

H 10,96 %

es gaben nämlich 0,295 Gramm

0,799 CO_2 = 0,218 C = 73,90 %

0,291 H_2O = 0,03233 H = 10,96 %

Ueberzeugt aber, dass die Trennung der Säuren auf diese Weise wohl nicht genügend sein dürfte, unterwarf ich einen neuen Theil der Natronseife der fractionirten Füllung mit alcoholischer Magnesiumacetatlösung. Aus den einzelnen Fractionen wurde dann die Säure in Freiheit gesetzt und wie vorher mit Aether ausgeschüttelt und dann die erhaltenen stets flüssigen fetten Säuren der Analyse unterworfen. Während die ersten Fällungen amorph waren, die folgenden ein Gemisch von amorphem mit krystallisirtem Magnesiumsalz, bestand die letzte Fällung nur aus krystallisirtem Salz. Dasselbe schied sich langsam in wunderschönen, glänzend weissen

Blättchen ab und die daraus erhaltene Oelsäure war fast farblos und fing erst bei niedriger Temperatur an zu erstarren.

I. Fällung. Säure röthlich-gelb.

C 75,10 %
H 10,41 %

0,225 Gramm gaben
0,620 CO_2 = 0,16909 C = 75,10 % C
0,211 H_2O = 0,02344 H = 10,41 % H

II. Fällung.

C 74,82 %
H 10,82 %

0,152 Gramm gaben
0,417 CO_2 = 0,11373 C = 74,82 % C
0,148 H_2O = 0,01644 H = 10,82 % H

III. Fällung. Säure gelb.

C 74,66 %
H 10,41 %

0,225 Gramm gaben
0,616 CO_2 = 0,168 C = 74,66 % C
0,211 H_2O = 0,02344 H = 10,41 % H

IV. Fällung.

C 73,71 %
H 11,00 %

0,296 Gramm gaben
0,800 CO_2 = 0,21818 C = 73,71 % C
0,293 H_2O = 0,03255 H = 10,70 % H

V. Fällung. (Mgsalz schön krystallisirt.)

C 72,11 %
H 11,39 %

0,215 Gramm gaben
0,5685 CO_2 = 0,15504 C = 72,11 % C
0,2205 H_2O = 0,0245 H = 11,39 % H

Letztere Säure, welche mit aller Gewissheit vollständig rein war, entspricht ihrer Zusammensetzung einer Säure der Formel Cn H_2 n — 2 O_3, nämlich der Ricinölsäure, dieselbe verlangt für die Formel

C_{18} H_{34} O_3

C 72,48 %
H 11,40 %

während die erste Fällung eine andere Säure der Formel $C_n H_{2n-4} O_2$ enthalten dürfte, nämlich $C_{14} H_{24} O_2$, dieselbe verlangt

C 75,00 %
H 10,71 %

Die anderen Fällungen dürften demnach als Säuregemische anzusehen sein.

Von der Säure $C_{18} H_{34} O_3$ wurde das krystallisirte Magnesiumsalz zur Mg-Bestimmung verwandt.

Gefunden	Berechnet für $\frac{C_{18} H_{33} O_3}{C_{18} H_{33} O_3}$ Mg
1) 4,045 % 2) 3,66 %	3,88 %

Beim Trocknen floss das Salz zu einer durchscheinenden, gummiartigen Masse zusammen.

Das Silbersalz der Säure $C_{18} H_{34} O_3$ wurde als amorpher weisser Niederschlag erhalten und lieferte bei der Ag-Bestimmung Folgendes:

Gefunden	Berechnet für $C_{18} H_{33} O_3$ Ag
26,89 % Ag	26,66 %

Leider konnte ich, da das Material mit diesen Analysen verbraucht war, und die Herstellung neuer Substanz wegen der langwierigen Operation viel Zeit absorbirt, nicht feststellen, ob die gefundene Säure $C_{18} H_{34} O_3$ nur isomer oder wirklich identisch mit der Ricinölsäure sei.

Wässriger Auszug.

Da ich bei den Vorversuchen stets Andeutungen auf die Gegenwart von Zucker und Gerbsäure erhalten hatte, diese aber zum grössten Theil in die alcoholische Harzlösung mit übergehen mussten und sich so beim Reinigen der Producte aus der alcoholischen Lösung der Isolirung entzogen, so beschloss ich, den Lärchenschwamm direct nach der Petrolätherextraction mit Wasser auszuziehen. Es musste hier auf kaltem Wege verfahren werden, da bei Anwendung von heissem Wasser die Agaricussäure gelatinirte und eine Trennung der wässrigen Lösung unmöglich machte. Die erhaltenen bräunlich-röthlichen Flüssigkeiten wurden jede für sich eingedampft und die verschiedenen nach dem Eindampfen dunkel braunschwarz gefärbten concentrirten Fluida gemischt und von den unbedeutenden Mengen ausgeschiedener Schleimsubstanz durch Filtration befreit. Beim weiteren Eindampfen der jetzt vereinigten Auszüge trat eine Ausscheidung feinen Krystallmehls ein, welches von der Flüssigkeit mit Leichtigkeit getrennt und untersucht werden konnte. Es bestand, wie ich schon sub „Allgemeinen Gang der Analyse“ erwähnte, aus phosphorsaurem Magnesium und Eisen und oxalsaurem Kalcium mit geringen Mengen von Chlorkalium und schwefelsaurem Kalium.

Die stark eingeengten, dem Fleischextract (Osmazom) ähnlich riechenden Auszüge wurden sodann mit Aether-Alcohol präcipitirt, wobei eine flockige Abscheidung eintrat, welche mit Leichtigkeit auf die Weise getrennt werden konnte, dass ich das Gemisch einige Zeit der Ruhe überliess. Es hatte sich alsdann die viscöse Substanz als braune schmierige Masse (I) fest an die Gefässwände abgesetzt, so dass die darüber stehende klare ätherisch alcoholische Lösung (II) leicht davon abgegossen werden konnte. Anfangs glaubte ich, es seien Pectinstoffe oder Albuminate niedergeschlagen, später bekam ich sodann aber durch die Fehling reducirenden Eigenschaften die

Ueberzeugung, dass diese schleimige Substanz vielleicht schon das gesuchte Kohlehydrat sei. Ich dampfte desshalb die Lösungen nochmals, aber stärker ein, um jetzt mit Aether-Alcohol eine grosse Menge einer braunen halbflüssigen Substanz niederzuschlagen, welche sich fest an die Gefässwände ansetzte. Sie besass dieselben Kupfer reducirenden Eigenschaften. Erwähnen möchte ich noch, dass die so erhaltenen Flüssigkeiten sauer reagirten, einerseits in Folge gelöster Agaricussäure, welche selbst schon in geringer Quantität dem Wasser saure Reaction verleiht, andererseits auch wohl hervorgerufen durch die vorhandenen Phosphate. Die schleimigen I genannten Niederschläge wurden vereinigt und nochmals in Wasser gelöst, alsdann mit Bleiessig präcipitirt. Es entstand ein bedeutender graubraun gefärbter Niederschlag, welcher sich leicht durch Filtration von einer schwach gelblich gefärbten Flüssigkeit trennen liess. Das Filtrat wurde sodann durch Schwefelwasserstoff entbleit, filtrirt und eingedampft. Es blieb eine gelblich-rothe Flüssigkeit zurück, welche nochmals durch Aether-Alcohol präcipitirt wurde. Der viscöse Niederschlag wurde wieder in Wasser gelöst und mit Thierkohle behandelt. Es gelang aber nicht, völlige Entfärbung zu erzielen. Nach dem Eindampfen resultirte schliesslich eine gummiartige Masse, welche heiss in lange Fäden mit dem Glasstab ausgezogen werden konnte, beim Erkalten aber zu einer brüchigen röthlichen Masse erstarrte. (A.)

Andererseits wurde der durch Bleiessig erhaltene Niederschlag in Wasser suspendirt und ebenfalls Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das Filtrat, welches jetzt die freien, vorher an Blei gebundenen Säuren enthalten musste, reagirte stark sauer. Es wurde concentrirt und über Nacht stehen gelassen. Am anderen Morgen hatte sich ein dunkel gefärbter Niederschlag abgesetzt, der nichts erkennen liess. Beim Betrachten unter dem Microscop zeigte er zwei verschiedene Krystallformen, kleine weisse sternförmige Nadeln und grössere gelbe quadratische Prismen. Es gelang mir, durch Behandlung mit verdünntem Alcohol die kleinen farblosen Krystalle zu lösen, worauf jetzt eine geringe Menge einer rein goldgelben Verbindung, welche ein quadratisches Prisma zur Basis hatte, mit aufgesetztem Octaeder und der Geradendfläche. (B.)

Das Filtrat, welches noch stark saure Reaction und scharfen Geschmack zeigte, wurde wieder concentrirt in der Hoffnung, jetzt

die darin enthaltenen Säuren krystallisirt zu erhalten. Aber auch bei längerem Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure konnte keine Krystallisation wahrgenommen werden, wahrscheinlich wurde diese durch noch vorhandene Verunreinigungen verhindert. Ich glaubte daher die Säure mit Aether entziehen zu können. Der gewonnene ätherische Auszug war gefärbt und hinterliess nach dem Abdampfen eine braune sauer reagirende Masse, welche zur Krystallisation Neigung zeigte, jedoch noch keine Krystalle gewinnen liess. Ich nahm daher den Rückstand nochmals mit verdünntem Alcohol auf und filtrirte von ausgeschiedenen Verunreinigungen ab. Jetzt resultirte eine hellgelbe Lösung, welche, über Schwefelsäure gestellt, lange Nadeln ansetzte. Erhitzte ich diese so erhaltene Säure in einem trockenen Reagensglas vorsichtig, so sublimirte dieselbe und setzte sich im kälteren Theil des Rohres in prächtigen Nadeln, die zu Sternen vereinigt waren, an. (C.)

Die von der Ausschüttelung mit Aether verbleibende Flüssigkeit wurde sodann zur Syrupsconsistanz eingedampft und mit Alcohol aufgenommen. Der in Alcohol lösliche Theil wurde filtrirt und eingedampft, während der ungelöst gebliebene erst in Wasser gelöst und alsdann ebenfalls concentrirt wurde. Beide wurden über Schwefelsäure gestellt. Da aber selbst nach längerer Zeit keine Krystallisation eintrat, so wurden beide wiederum in Wasser gelöst und die Lösungen diesmal mit neutralem essigsaurem Blei gefällt. Sowohl das Filtrat, welches gefärbt war und die Stoffe, welche die Krystallisation verhinderten, enthalten musste, wie auch der Blei-Niederschlag wurden durch Schwefelwasserstoff entbleit und die resultirenden Filtrate stark eingeengt. Wie sich herausstellte und durch den scharf sauren Geschmack leicht constatirt werden konnte, enthielt die von der Entbleiung gewonnene Flüssigkeit die gesuchte Säure, während sich eben die die Krystallisation verhindernden Substanzen in dem Filtrat vom Blei-Niederschlag befanden. Die so erhaltene Säure (D) wurde über Schwefelsäure gestellt, aber trotz wochenlangen Stehens im Exsiccator war keine Krystallisation zu erzielen, sondern es wurde nur ein syrupdicker Rückstand erhalten.

Die ätherisch-alcoholische Flüssigkeit II, welche beim Fällen des Zuckers gewonnen wurde, wurde eingedampft und wieder mit Wasser aufgenommen. Ich erhielt so eine dunkel gefärbte Lösung,

welche mit Eisenoxyduloxydlösung einen dunkeln Niederschlag gab, womit die Gegenwart von Gerbsäure constatirt war. (E.)

Da der Rückstand trotz langen Stehens nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte, so wurde versuchsweise mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterliess nach dem Verdunsten eine bräunlich gefärbte, stark bitter schmeckende Flüssigkeit, welche, nachdem sie stark eingeengt war, wohl einzelne microscopisch kleine, zu Bündeln vereinigte Nadeln zeigte, aber im allgemeinen keine Neigung zur Krystallisation erwies. (F.) Der die Krystallisation wahrscheinlich inhibirende Körper war eine kleine Menge zurückgebliebenen Zuckers.

A.

Die durch Fällung des wässrigen Auszuges mit Aether-Alcohol erhaltene, Fehling'sche Lösung reducirende, zuckerartige Substanz, war dunkel gefärbt. Versuche, dieselbe durch öfteres Ausfällen mit Aether-Alcohol, Ausfällen mit Bleiessig, Behandeln mit Thierkohle farblos zu erhalten, blieben fast resultatlos. Ich erhielt stets nur eine röthlich-braune amorphe Masse, welche erwärmt, weich wurde und sich warm zu Fäden ausziehen lies, beim Erkalten aber brüchig wurde. Sie besass einen eigenthümlichen caramelartigen Geruch, war ohne hervorragend süssen Geschmack und zog mit grosser Begierde Feuchtigkeit aus der Luft an und zerfloss zu einer syrupartigen Masse. Schon diese wenigen angeführten Facta liessen schliessen, dass ich es hier mit Glycose zu thun hatte, um dies aber mit aller Bestimmtheit constatiren zu können, wurden noch weitere Versuche unternommen. Leider verlor ich einen ziemlich bedeutenden Theil Substanz dadurch, dass ich mit Bleiessig Reinigungsversuche ausgeführt hatte, ohne im Augenblick an die theilweise Fällbarkeit des Traubenzuckers durch basisch essigsaures Blei zu denken. Trotzalledem werden aber wohl die folgenden Thatsachen genügen, um die Identität dieses Körpers mit Glycose festzustellen.

Zunächst ist hervorzuheben, dass wir es hier nicht mit der krystallisirten, sondern der amorphen krystallwasserfreien Glycose zu thun haben, die erst durch das wiederholte Eindampfen aus der ersteren entstanden sein dürfte, da ja diese Umwandlung schon bei

100° C. nicht überschreitenden Temperatur stattfindet und sich dieser Process also wohl beim Eindampfen vollzogen haben kann.

Seine Reductionsfähigkeit und Identität wird durch folgende Versuche bewiesen.

1. Reduction von Quecksilbercyanidlösungen zu metallischem Quecksilber, von ammoniakalischer Silberlösung zu metallischem Silber, von alkalischer Bismuthlösung zu metallischem Bismuth, von alkalischer Kupferoxydlösung zu Kupferoxydul, von Eisenoxyd zu Oxydul, von Ferridcyankalium zu Ferrocyankalium.
2. Theilweise Fällbarkeit durch Bleiessig.
3. Reduction von Indigblau zu Indigweiss.
4. Eintritt einer braunen Farbe beim Erwärmen mit Alkalien.
5. Nicht-Fällbarkeit von Eisen aus Oxydsalzlösungen bei seiner Gegenwart durch Ammoniak.
6. Beim Behandeln mit Schwefelsäure und Gallenlösung Eintritt der Pettenkofer'schen Reaction.
7. Rotation rechts.
8. Sofortiger Eintritt der Gährung, als die Substanz mit Hefe über Quecksilber im Eudiometer zusammengebracht wurde.

Quantitative Versuche mussten wegen nicht genügend herzustellender Reinheit unterlassen werden.

Lege ich mir nun die Frage vor, ist die so nachgewiesene Glycose schon als solche im Pilze enthalten oder vielleicht erst das Spaltungsproduct eines Glycosides, so muss ich letzteres nach dem Gange der Darstellung unbedingt verneinen.

B. C. D.

Anfänglich glaubte ich, dass der als B bezeichnete gelbe Körper eine Säure sei, ähnlich den gelben Flechtensäuren. Da ich nur eine geringe Quantität gewonnen hatte, so versuchte ich wenigstens die Sublimationsfähigkeit und den Schmelzpunct festzustellen. Als ich im Reagensgläschen etwas erhitzte, trat Farbenänderung in rothbraun ein, aber der Körper schmolz weder, noch sublimirte er. Als ich das erhitzte Product näher betrachtete, fiel mir der eigenthümliche, wie von Krystallflächen herrührende

Glanz auf. Unter dem Microscop betrachtet, nahm ich auch thatsächlich wahr, dass die früher erwähnte Krystallform erhalten geblieben war. Bei weiterer Untersuchung stellte sich alsdann heraus, dass die fixe Base Eisen und die mit ihm verbundene organische Säure — Oxalsäure, jener gelbe Körper also oxalsaures Eisen gewesen war.

Die zweite mit Aether ausgeschüttelte und C signirte Substanz von saurem Character liess schon hinsichtlich ihrer Aetherlöslichkeit und Sublimation in farblosen Prismen auf die Identität derselben mit Bernsteinsäure schliessen. Sie war ferner in Wasser und Alcohol leicht löslich. Die Sublimation ging bei 125° C. vor sich unter Entwickelung stechend riechender Dämpfe von Bernsteinsäureanhydrid. Der Schmelzpunct wurde beim schnellen Erhitzen bei 180° gefunden. Ferner wurde ihr Verhalten gegen Eisen- und Kalciumsalzen geprüft. Mit Eisensalzen entstand jener bekannte flockige Niederschlag von bernsteinsaurem Eisen, mit Chlorcalcium bildete sich nicht sofort, wohl aber nach Zusatz von Alcohol ein Niederschlag von bernsteinsaurem Kalcium. Wegen der geringen Quantität der Säure, welche mir nach Ausführung obiger Versuche noch übrig blieb, musste ich von einer Elementaranalyse Abstand nehmen. Indessen dürften jene angeführten physicalischen Eigenschaften sowohl, wie auch das chemische Verhalten unzweifelhaft die Identität der isolirten Säure mit Bernsteinsäure beweisen.

Der dritte Körper D endlich — ebenfalls eine Säure, welche ich absolut nicht krystallisirt erhalten konnte, gab mit Silbernitrat einen gelben, in Salpetersäure und Ammoniak löslichen Niederschlag. Sowohl Farbe wie das chemische Verhalten erinnerten mich sofort an das des phosphorsauren Silbers. Hiermit stimmte auch das Vorkommen in der Asche und die Erscheinung, dass die Säure nicht krystallisiren wollte, überein. Ferner verwandelte sich das gelbe Silbersalz beim Glühen in weisses, also metaphosphorsaures Silber, ausserdem erhielt ich in stark salpetersaurer Lösung mit molybdänsaurem Ammon jenen bekannten gelben Niederschlag. Es ist also durch das angeführte die Identität dieser Säure mit Phosphorsäure nachgewiesen.

Ausserdem mussten aber auch noch kleine Quantitäten einer schwer krystallisirenden Säure ausser der Phosphorsäure vorhanden sein, — wahrscheinlich Aepfelsäure — worauf die theilweise

Reduction des obigen Silbersalzes beim Erwärmen hinwies, jedoch war es nicht mehr möglich wegen Mangels an Material den directen Nachweis zu liefern.

E. F.

Ich führte vorher an, dass man bei der Fällung des wässrigen Auszuges mit Aether-Alcohol einen Körper in die ätherisch-alcoholische Lösung erhielt, welchen ich als Gerbsäure anzusprechen berechtigt war. Derselbe färbte Eisenoxyduloxydlösungen dunkel und erzeugte mit Leimlösungen Niederschläge. Von weiterem musste Abstand genommen werden.

In demselben Auszuge fand sich ausser einer kleinen Menge noch gelöster Glycose ein bitterer Körper, der der gefärbten Flüssigkeit durch Schütteln mit Chloroform entzogen werden konnte. Derselbe war isolirt unlöslich in Wasser, aber löslich bei Gegenwart von Alkali. Trotz seiner Unlöslichkeit in Wasser rief er doch einen intensiv bitteren Geschmack im Munde hervor. In dem Glauben, dass erst in Berührung mit Speichel eine Spaltung eintritt, kochte ich den Körper mit verdünnter Schwefelsäure und reagirte auf Zucker, aber ohne Erfolg. Jetzt brachte ich denselben mit Speichel im Reagensglase zusammen und digerirte im Wasserbade, aber auch, als ich hier auf Zucker prüfte, mit negativem Resultat. Dasselbe war der Fall, als ich den bitteren Körper in alcoholischer Lösung unter Zusatz von Schwefelsäure im zugeschmolzenen Rohr im Paraffinbade mehrere Stunden hindurch erhitzte.

Ich bin der Ueberzeugung, dass diese bittere amorphe Substanz rothes Harz ist, welches bei Gegenwart anderer Körper in kleinen Mengen auch in die wässrige Lösung übergeht, obgleich es sonst in reinem Wasser unlöslich ist. Ich hatte bei der Reinigung des rothen Harzes verschiedentlich Gelegenheit, diese Beobachtung zu machen.

Salzsaurer Auszug.

Wie ich schon eingangs erwähnte, gaben die salzsauren Auszüge einen dunkel gefärbten, hygroscopischen Rückstand, letzteres ohne Zweifel durch einen starken Gehalt an Chlorcalcium und Chlormagnesium bedingt. Ausserdem wurden noch Eisen und Kalium als fixe Bestandtheile des salzsauren Auszuges nachgewiesen.

Da ich diese Auszüge eigentlich in der Absicht unternommen hatte, vielleicht dem bitteren Princip des Lärchenschwammes auf die Spur zu kommen, so war ich lange auf die verschiedenste Weise bemüht gewesen, aus den Auszügen eine solche organische Verbindung abzuscheiden. Indessen alle Mühe war vergebens.

Als ich aber mit Bleiessig behufs Untersuchung etwa vorhandener Säuren ausser der zur Extraction verwendeten Salzsäure vorging, erhielt ich ausser in warmem Wasser löslichen Chlorblei ein specifisch schweres, schwach gefärbtes Sediment in eigenthümlichen Krystallen von der Form der Harnsäure. (vid. Figur:).

Dieses Krystallmehl lag in Folge seiner Schwere auf dem Boden des Gefässes, so dass es leicht von der übrigen Flüssigkeit und wegen seiner Unlöslichkeit im Wasser auch leicht von noch anhängendem Chlorblei getrennt werden konnte. Dieses Salz war in Salpetersäure löslich und gab mit Schwefelsäure einen in basisch weinsaurem Ammon löslichen Niederschlag, wodurch die Anwesenheit von Blei constatirt war. Um nun zu sehen, ob ich es thatsächlich mit dem Bleisalz einer organischen Säure zu thun hätte, wurde das fragliche Salz erhitzt. Hierbei trat kein Schmelzen ein, sondern ohne Formveränderung schwärzte sich die Substanz und verbrannte schliesslich unter Zurücklassung von Bleioxyd. Das Salz war krystallwasserfrei und besass, wie die Untersuchung ergab, folgenden Bleigehalt.

0,294 Gramm Substanz gaben:

0,349 $PbSO_4$ = 0,2384 Pb = 81,09 % Pb.

Da der Bleigehalt ein so hoher war, so konnten die wenigen mir zur Verfügung stehenden Gramme nur wenige Decigramme der Säure enthalten. Trotzdem wurde das Bleisalz mit Schwefelwasserstoff entbleit und das Filtrat eingedampft, andererseits auch das Schwefelblei mit Alcohol ausgezogen. In beiden Fällen gelangte ich, wahrscheinlich wegen der zu geringen Menge zu Resultaten, welche keine weitere Untersuchung zuliessen. Nur auf dem Objectglas erzielte ich kleine Mengen von Krystallen beistehender Form.

Also Zwillingskrystalle, an denen die einzelnen Individuen bald mehr, bald weniger ausgebildet oder, wie Figur 2 zeigt, ganz reducirt waren. Wenn ich auch keine positive Beweise für eine bestimmte organische Säure beigebracht habe, so glaubte ich, die Resultate doch nicht mit Stillschweigen übergehen zu dürfen.

Wenigstens hat der salzsaure Auszug das Gute, dass die Harzsäuren des darauf folgenden alcoholischen Auszuges frei von fixen Bestandtheilen erhalten werden und man die Reinigung dieser mit Salzsäure umgeht.

Alcoholischer Auszug.

Wie ich schon eingangs erwähnte, entzieht man dem Lärchenschwamm mittelst Alcohol vier Harze, wie dies auch schon von Jahns angegeben wird. Es sind dies

1) α oder rothes Harz aller Autoren
2) β oder weisses Harz (Agaricussäure)
3) γ oder Harz A Jahns
4) δ oder Harz B Jahns.

Wir werden aber gleich beim rothen Harz sehen, dass dieses kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge zweier verschiedener Verbindungen ist. Jedoch davon später, vorerst werde ich der Reihe nach auf die einzelnen theils amorphen, theils krystallinischen Bestandtheile dieses Gesammtharzgemisches eingehen.

Das α oder rothe Harz,

von allen Autoren so genannt, stellt geschmolzen eine rothbraune, weiche, beim Erkalten brüchig werdende Masse vor, welche zerzupft, im Trockenschrank vollständig ausgetrocknet, beim Zerreiben ein hellbraunes Pulver lieferte, welches beim Reiben electrisch wurde. Die Substanz ist vollständig amorph, auch unter dem Microscop war nie eine krystallinische Structur zu entdecken. Nur wenn stark concentrirte alcoholische Lösungen erstarrten, bildeten sich auf der Oberfläche muschelartige Vertiefungen, bisweilen trat auch Erstarren zu einer gallertartigen Masse ein. Das auf obige Weise erhaltene Pulver beträgt mehr als die Hälfte der ganzen, mit Alcohol extrahirbaren Harzsubstanzen, nämlich 35—40 % der Droge. Es ist der Träger des bitteren Geschmacks und wie Jahns angiebt, auch der purgirenden Eigenschaften. Die alcoholische Lösung zeigt eine ausgesprochen saure Reaction, es besitzt also, hiernach zu urtheilen, das rothe Harz den Character einer Harzsäure, worüber ich

mir weiteres für später vorbehalte. Sowohl Alcohol wie Aether lösen dasselbe mit Leichtigkeit zu rothbraunen Flüssigkeiten, von schwächerem (40—50 %) Alcohol wird es nicht gelöst. Ebenfalls wird mittelst Chloroform, Aceton, Eisessig, Benzol, Methylalcohol Lösung erzielt. Aus der alcoholischen Lösung wird das Harz auf Zusatz von Wasser wieder ausgeschieden, ebenso aus der Benzol- und ätherischen Lösung auf Zusatz von Petroläther oder Petroleum-Benzin; aus letzterer im speciellen in fest an den Gefässwänden haftenden Massen.

Ein Versuch, dies rothe Harz durch Präcipitation der alcoholischen Lösung mit Wasser von den färbenden Substanzen zu befreien, misslang, indem das Ganze zu einem weisslichen gelatinösen Magma erstarrte, welches weder durch Filtriren noch durch Coliren von der Flüssigkeit befreit werden konnte. Es wurde desshalb zu dem schwach spirituösen gelatinösen Brei Kalilauge zugesetzt, wodurch eine klare braune Lösung erhalten wurde. Es bildet sich hierbei nämlich das Kaliumsalz der Harzsäuren, welches in Wasser löslich ist. Aus diesem harzsauren Kalium wurde auf Zusatz von Salzsäure die Harzsäure in eigenthümlichen kugeligen Agregaten wieder ausgeschieden, welche sich an der Oberfläche der Flüssigkeit ansammelten. Getrocknet besassen diese sphäroidischen Massen dasselbe hellbraune Aussehen wie das pulverisirte rothe Harz. Auch Fleury thut schon dieser Sphaerokrystalle in seiner ersten Arbeit Erwähnung. Hinzufügen möchte ich noch, das auch mittelst des Microscops keine krystallinische Structur in den erwähnten kugeligen Agregaten erkannt werden konnte. Um späterhin bei der grossen Harzmenge das langwierige Trocknen zu umgehen, wurde die rohe Harzmasse mit Ammoniak in wässerige Lösung gebracht und das Harz alsdann wiederum aus der heissen Lösung mit Salzsäure gefällt. Es schied sich sofort in weisslichen Flocken aus, welche durch Rühren mit einem Glasstabe leicht zu einer weichen, rothbraunen Harzmasse vereinigt werden konnten, so dass alsdann die Trennung von der überstehenden Flüssigkeit mit Leichtigkeit bewerkstelligt und das Harz mit warmem Wasser durch Kneten ausgewaschen werden konnte. Mit kaltem Wasser übergossen, erhärtete es und konnte jetzt zu einem hellbraunen Pulver zerrieben werden. Entfärbungsversuche, welche mit Thierkohle vorgenommen wurden, führten zu keinem Resultat.

Der Schmelzpunct dieses so erhaltenen Harzpulvers lag bei ca. 68° C. Dem Schmelzen geht von ca 60° C. an ein Zusammensintern voraus, so dass es schwer ist, den Schmelzpunct genau zu bestimmen. Bei stärkerem Erhitzen zersetzt es sich unter Entwickelung von flüchtigen, flüssigen und gasförmigen Producten, welch' letztere mit hellleuchtender und russender Flamme verbrennen. Das Harz wurde nach der Methode von Lassaigne auf Stickstoff geprüft und stickstofffrei befunden. Die Elementaranalyse lieferte die verschiedensten Resultate:

	Masing	Fleury	Eigene Resultate			
% C	69,16 —	61,91 —	70,96	1) 66,69	2) 59,67	3) 66,20	4) 67,99
% H	9,44 —	8,11 —	9,58	8,40	8,96	9,07	8,93
% C				5) 59,38	6) 67,18	7) 55,57	
% H				8,51	8,79	8,59	

Theils wurde mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom verbrannt, theils auch, weil ich wusste, dass die Harze schwer verbrennbar sind, mit chromsaurem Blei; aber nie habe ich trotz der Unzahl ausgeführter Analysen, von denen oben angeführte nur einen Bruchtheil ausmachen, übereinstimmende Resultate erhalten können. Dies brachte mich zur Ueberzeugung, dass ich es mit keinem einheitlichen Körper, sondern noch mit einem Gemenge verschiedener Substanzen zu thun habe, worin ich durch die Beobachtung befestigt wurde, dass sich aus der concentrirten Lösung des rothen Harzes in Eisessig beim wochenlangen Stehen an der Luft microscopisch kleine Nadeln einer weissen Substanz ausschieden, deren Menge ich aber nicht nach Belieben durch Concentration vermehren konnte, wesshalb es mir schwer wurde, eine genügende Menge dieses Körpers in zur Analyse genügender Reinheit zu erlangen. Ich suchte desshalb lange nach einem anderen Verfahren, um die das α-Harz zusammensetzenden Bestandtheile von einander zu trennen, welches mir schliesslich auf folgende Weise gelang.

Ich machte nämlich die Beobachtung, dass, wenn ich die warme ätherische Harzlösung mit Benzin versetzte, nicht die ganze in Arbeit genommene Harzmenge wieder abgeschieden wurde, sondern dass das abgeschiedene Quantum um ein beträchtliches geringer geworden war. Goss ich dann die über der fest an den Gefässwänden haftenden braunen Harzmasse stehende Benzinlösung ab, was leicht geschehen konnte, so erstarrte die abgegossene

gelbliche Flüssigkeit beim Erkalten zu einer gallertartigen Masse, welche eingedampft eine bedeutende Menge eines bernsteingelben Harzes zurückliess. Es war auf diese Weise also auch noch das bis dahin für eine einheitliche Substanz gehaltene rothe Harz in zwei differente Bestandtheile zerlegt worden, in ein dunkleres rothbraunes, in Aether-Benzin unlösliches, und in ein helleres bernsteingelbes in Aether-Benzin lösliches.

Nachdem die beiden Harze mit Aether gereinigt waren, wurde behufs Constatirung der Verschiedenheit der beiden Verbindungen zur Schmelzpunctsbestimmung geschritten, derselbe wurde für das dunklere, welches zerrieben eine hellbraune Farbe besass, bei 87—88 ° C. liegend gefunden, und für das hellere, welches gerieben ein hellgelbes Pulver lieferte, bei 65 °. Schon dieser Umstand liess bestimmt auf Verschiedenheit beider Substanzen schliessen, was schliesslich vollkommen durch die Elementaranalyse bestätigt wurde.

a. Helleres Harz. Smpt. 65 ° C.

Gefunden	Berechnet für $C_{17} H_{28} O_3$
72,83 % C.	72,85 %
9,88 % H.	10,00 %

es gaben 0,205 Gramm

0,5475 CO_2 = 0,14932 C = 72,83 % C.
0,1823 H_2O = 0,02025 H = 9,88 % H.

b. Dunkleres Harz. Smpt. 87—88 ° C.

Gefunden	Berechnet für $C_{15} H_{24} O_4$
67,30 % C.	67,16 %
8,60 % H.	8,95 %

es gaben 0,2095 Gramm

0,517 CO_2 = 0,141 C = 67,30 % C.
0,1623 H_2O = 0,01803 H = 8,60 % H.

Die als β oder weisses Harz (Agaricussäure)

erhaltene Substanz wurde zunächst behufs Reinigung mehrfach aus heissem Alcohol umkrystallisirt. Anscheinend konnten die letzten Antheile anhaftenden rothen Harzes mit Chloroform entfernt werden,

wodurch wohl ein dem Aussehen nach völlig weisses Präparat erzielt wurde; indessen lehrte die Lösung in Alcohol bald, dass diese Reinigung nur eine oberflächliche war, denn die so erzielte Flüssigkeit war trübe und gefärbt. Mit diesem so erhaltenen Präparat wurde dann noch jener von Jahns mit 30 % Weingeist angegebene Reinigungsprocess vorgenommen, um es von dem noch beigemengten γ-Harz zu befreien. Trotz aller dieser umständlichen und viel Zeit beanspruchenden Methoden konnte ich keine richtigen analysischen Resultate erhalten, wesshalb ich folgenden sehr brauchbaren Weg einschlug.

Es wurde eine heisse Lösung der Agaricussäure in absolutem Alcohol hergestellt und diese mit einer Lösung von Kaliumhydoxyd in absolutem Alcohol versetzt. Das sich ausscheidende agaricussaure Kalium wurde in Wasser gelöst und mit Chlorbaryum die Säure als Barytsalz gefällt. Dieser so erhaltene schneeweisse Niederschlag wurde mit 30 % Weingeist erhitzt und mit Schwefelsäure zersetzt. Da die Agariucssäure mit Kalium ein in absolutem Alcohol unlösliches Salz bildet, dagegen das des rothen Harzes löslich ist und das γ-Harz überhaupt kein Salz bildet, so war hierdurch der Weg gezeigt, um zu einem reinen Präparat zu gelangen. Da aber die Lösung der Agaricussäure in 30 % Alcohol schon bei 50° die Säure auszuscheiden anfängt, so musste von dem schwefelsauren Baryt kochend heiss abfiltrirt werden, was natürlich mit dem Rückstand oft wiederholt werden musste, da eine Abkühlung und ein damit verbundenes zu frühzeitiges Auskrystallisiren nicht zu vermeiden war. Das Filtrat erstarrte dann sofort zu einem Krystallbrei, der nach dem Erkalten auf dem Filter gesammelt, ausgewaschen und an der Luft getrocknet wurde. Jetzt erst war die Reinheit eine genügende.

Die Säure scheidet sich aus absolutem Alcohol in büschelförmig gruppirten Nadeln oder in Rosetten ab, die unter dem Microscop betrachtet, aus concentrisch angeordneten oder zu Garben vereinigten äusserst feinen Nadeln bestehen. Mitunter beobachtete ich auch die Ausbildung in deutlich sichtbaren Nadeln an Stelle der Sphaerokrystalle. Anders aber sind die Krystalle, die sich aus der heisen 30 % alcoholischen Lösung ausscheiden. Die Flüssigkeit nimmt in Folge der auskrystallisirenden Säure ein seidenglänzendes marmorirtes Aussehen an, welches einen wunderschönen Anblick

gewährt. Sammelt man die Krystalle auf einem leinenen Colatorium, so erhält man nach dem Trocknen ein seidenglänzendes leichtes Krystallmehl, welches sich aus vierseitigen microscopischen Blättchen mit zwei gegenüberliegenden abgerundeten Seiten bestehend zu erkennen giebt. Noch anders sind die Krystalle, welche sich aus der heissen Lösung in Chloroform beim Erkalten abscheiden, dieselben besitzen die Form von mit blossem Auge schon sichtbaren langen Prismen.

Der Schmelzpunct der Säure liegt, wie auch schon Jahns angiebt, bei 128—29° C., vorher jedoch sintert die Säure wenige Grade über 100°. Das Erstarren der geschmolzenen Säure findet ebenfalls bei ca. 100° statt, und zwar krystallinisch. In geschmolzenem Zustande stellt sie eine farblose Flüssigkeit dar, welche sich dann unter Wasserabgabe bei weiterem Erhitzen zersetzt. Erhitzt man vorsichtig, bis kein Wasser mehr entweicht, so resultirt eine hellbraune, weiche Masse, welche sich fettig anfühlt und deren Schmelzpunct bedeutend niedriger liegt. Derselbe ist aber nicht constant, sondern rückt, je länger man erhitzt, um so tiefer hinunter. Bei stärkerem Erhitzen tritt Zersetzung ein unter Entweichen flüchtiger Producte, „die denen ähnlich riechen, welche höhere Fettsäuren unter gleichen Umständen ausgeben.“ Es geht schon hieraus zur Genüge hervor, dass die Säure nicht flüchtig ist. Die Ausbeute dieser im Pilze frei, wie gebunden vorkommenden Säure beträgt ca. 16 %. Sie zeigt weder Geruch noch Geschmack und erwies sich als stickstofffrei.

Vollauf kann ich mich der Bestätigung Jahns anschliessen, dass das „Pseudowachs Trommsdorf's“, „Agaricin Schoonbrodt's“, „Agaricinsäure Fleury's“, „das weisse in Chloroform unlösliche Harz Masing's“ und die „Agaricussäure Jahns“ dieselben Körper in mehr oder weniger reinem Zustande sind.

Obgleich sich die Säure nur wenig in Wasser löst, ertheilt sie diesem doch eine deutlich saure Reaction, welches der Grund zu der Annahme Bouillon-Lagrange war, dass in dem wässrigen Auszuge eine flüchtige Säure vorhanden sei, die nachzuweisen ihm aber nie gelang und auch nicht gelingen konnte. Beim Erhitzen mit Wasser löst sich die Säure langsam unter Aufquellen zu einer schleimigen, stark schäumenden Flüssigkeit, aus welcher sich beim Erkalten die Säure wieder vollständig, aber krystallisirt abscheidet.

Die Elementaranalyse ergab für die aus 30 % Alcohol in Blättchen erhaltene, nicht entwässerte Agaricussäure folgende Resultate:

Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{32}O_6$
60 % C	60 %
9,81 % H	10 %

0,326 Gramm gaben

0,717 CO_2 = 0,1956 C = 60 % C
0,287 H_2O = 0,032 H = 9,81 % H.

2) Für die aus absolutem Alkohol umkrystallisirte, in Sphaerokrystallen sich ausscheidende:

Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{32}O_6$
60,53 % C	60,00 %
10,11 % H	10,00 %

0,255 Gramm gaben

0,232 H_2O = 0,15463 H = 10,11 % H
0,567 CO_2 = 0,02578 C = 60,53 % C.

Meine Vermuthung, dass die aus absolutem Alcohol sich abscheidende Säure wasserfrei sei, war dadurch, wie durch die Bestimmung des Schmelzpunctes widerlegt.

Die Agaricussäure verliert leicht schon an der Luft einen Theil Wasser, schneller noch im Exsiccator. Die Wasserbestimmung giebt nur bei genauer Innehaltung der Temperatur von 80° stimmende Resultate. Schon wenig höher erhitzt, ist der Verlust ein grösserer und deutet, wie ich später zeigen werde, auf Anhydridbildung innerhalb der Molekel.

Gefunden bei 80°	Berechnet für $C_{16}H_{30}O_5H_2O$
1) 5,11 2) 5,56 % H_2O.	5,62 %.

Gefunden bei 100° und darüber	— Berechnet für $C_{16}H_{28}O_4 . 2H_2O$.
1) 6,45 2) 6,31 3) 7,82 4) 8,34 % H_2O.	11,25 %.

Dieser Wasserverlust kann durch Erhöhung wohl noch vergrössert werden, aber es ist mir nie gelungen, auch nicht, wenn ich die Säure schmolz, ihn auf die theoretische Höhe zu bringen. Man kann die Anhydridbildung wohl durch die Wage verfolgen, ohne dass es aber gelingt, das reine Anhydrid zu erhalten.

Nach der vorher aufgestellten Formel $C_{16}H_{30}O_5H_2O$ befinden sich 5 Atome Sauerstoff in der Molekel der wasserfreien

Säure und zwar vier im Carboxyl und einer in einer Hydroxyl-Gruppe, wofür Beweise später folgen werden. Demnach wäre die Constitutionsformel folgende:

$$C_{14}\ H_{27}\ (OH) \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} H_2\ O$$

Dieser Bindung zufolge könnten nun verschiedene Anhydride existiren. Es könnte Wasserabspaltung eintreten 1) zwischen zwei Carboxylgruppen $C_{14}\ H_{27}\ (OH) \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} O$ oder 2) zwischen einem Wasserstoffatom des Radicals und der Hydroxylgruppe $C_{14} H_{26} \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}$ oder 3) zwischen der Hydroxyl- und einer Carboxylgruppe $C_{14} H_{27} \begin{matrix} COOH \\ COO \end{matrix}$

Letztere Abspaltung ist sehr wenig wahrscheinlich, so dass also die Wahl zwischen 1) und 2) übrig bliebe. Gegen 1) spricht der bestehen bleibende Säurecharacter, die Bildung von Salzen und die leichte Abspaltung einer Wassermolekel. Es dürfte demnach das innere Anhidrid

$$C_{14}\ H_{26} \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}$$

gebildet sein. Diese Bildung tritt, wie ich schon erwähnte, theilweise bereits beim Schmelzen ein, vollständig wird dieselbe aber erst erreicht durch Erhitzen von Agaricussäure mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 120°. Dabei trat die eigenthümliche Erscheinung ein, dass sich der Röhreninhalt roth, sodann violett färbte. Diese Farbe blieb beim Vermischen mit Wasser bestehen und konnte mit Aether ausgeschüttelt werden. Jedoch verschwand dieselbe mitunter schon beim Stehen der ätherischen Lösung, regelmässig aber beim Verdunsten des Aethers. Der Rückstand war dann stets hellbraun gefärbt, amorph und erstarrte zu einer weichen, sich fettig anfühlenden Masse, deren Schmelzpunct äusserst niedrig, nämlich bei ca. 30° lag. Die Elementaranalyse ergab auf ein Anhydrid stimmende Resultate.

Gefunden	Berechnet für $C_{14} H_{26} \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}$
67,45 % C	67,60 %
10,03 % H	9,85 %

0,308 Gramm gaben

0,726 CO_2 = 0,20781 C = 67,47 % C

0,275 H_2O = 0,03091 H = 10,03 % H

Es war also auf die Weise eine vollständige Anhydridbildung erzielt worden.

Für die Zwei-Basicität der Säure sprechen die Salze und der dargestellte Aethyläther. Die Alkalisalze sind in Wasser leicht, in absolutem Alcohol dagegen unlöslich, worauf ihre Darstellung beruht. Das Kalium, Natrium, Ammoniumsalz werden durch Fällung der alcoholischen Lösung der Agaricussäure mit den alcoholischen Lösungen der Alkalien als amorphe flockige, beim Erwärmen zu einer teigartigen Masse zusammenbackende Niederschläge erhalten. Die Salze der alkalischen Erden und Metalle entstehen durch Fällung der wässerigen Lösung eines Alkalisalzes mit der wässerigen Lösung eines Metallsalzes. Ich fand die Salze ebenso wie Jahns zusammengesetzt, nämlich

$$C_{14}\ H_{27}\ (OH)\ \begin{matrix} COO\ Ag \\ COO\ Ag \end{matrix}$$

$$C_{14}\ H_{27}\ (OH)\ \begin{matrix} COO\ K \\ COO\ K \end{matrix}$$

$$C_{14}\ H_{27}\ (OH)\ \begin{matrix} COO\ Na \\ COO\ Na \end{matrix}$$

$$C_{14}\ H_{27}\ (OH)\ \begin{matrix} COO\ NH_4 \\ COO\ NH_4 \end{matrix}$$

$$C_{14}\ H_{27}\ (OH)\ \begin{matrix} COO \\ COO \end{matrix}\ Ba$$

Erhitzt man die Lösungen dieser Salze oder führt man die Darstellung der Metallsalze bei Siedhitze aus, so tritt einerseits Wasserabspaltung, andererseits anscheinend die Bildung basischer Salze unter Freiwerden von Säure ein. Da es aber eine Eigenschaft der freien Säure ist, zu gelatiniren, so bemerkt man bei den Alkalisalzen, dass dieselben beim Erkalten zu einer trüben Gallerte erstarren.

Die Bildung von anhydrischen Salzen, z. B. von

$$C_{14}\ H_{26}\ \begin{matrix} COO\ Ag \\ COO\ Ag \end{matrix} \quad \text{aus} \quad C_{14}\ H_{27}\ (OH)\ \begin{matrix} COO\ Ag \\ COO\ Ag \end{matrix}$$

$$C_{14}\ H_{26}\ \begin{matrix} COO\ K \\ COO\ K \end{matrix} \quad \text{aus} \quad C_{14}\ H_{27}\ (OH)\ \begin{matrix} COO\ K \\ COO\ K \end{matrix}$$

also entstanden durch Wasserabspaltung zwischen der Hydroxylgruppe und einem Wasserstoffatom des Radicals, ist ein weiterer Beleg für die oben angeführte innere Anhydridbildung.

Der Anthyläther entsteht beim Einleiten von Salzsäuregas in die heisse Lösung der Agaricussäure in absolutem Alcohol. Derselbe krystallisirt beim Erkalten in rosettenförmig angeordneten Nadeln oder Tafeln heraus. Er schmilzt bei 129—30°, ohne dass vorher, wie bei der freien Säure, ein Erweichen eintritt. Die Elementaranalyse gab gut stimmende Resultate:

Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{27}(OH)\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix}H_2O$
64,39 % C	64,17 %
9,88 % H	9,62 %

0,227 Gramm gaben

0,536 CO_2 = 0,14618 C = 64,39 % C
0,202 H_2O = 0,02244 H = 9,88 % H

Es ist also hierdurch der Beweis geliefert, dass vier O-Atome in der Bindung mit C und H zu Carboxylgruppen existiren, gleichzeitig geht daraus hervor, dass das fünfte anders gebunden sein muss, entweder als Keton oder Hydroxylgruppe. Ersteres war nicht der Fall, da Hydroxylamin nicht darauf reagirte, wohl aber letzteres, da eine Acetyl-Agaricussäure erhalten wurde. Zu diesem Behufe wurde die Säure mit Acetylchlorid im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt. Schon beim Zusammenbringen begann die Reaction unter Salzsäureentwickelung, welche beim Erwärmen in kurzer Zeit vollendet war. Beim Oeffnen der Röhre entwich unter Druck Salzsäure. Der Inhalt der Röhre war beim Erkalten krystallisirt und wurde auf Zusatz von Alcohol gelöst und mehrmals daraus umkrystallisirt.

Die Analyse des so erhaltenen Productes ergab:

Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{27}(OCH_3CO)\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$
62,78 % C	62,79 %
9,70 % H	9,30 %

0,255 Gramm gaben nämlich:

0,223 H_2O = 0,02477 H = 9,70 % H
0,587 CO_2 = 0,16009 C = 62,78 % C

Kaliumpermanganat greift die Agaricussäure nur schwer an, ebenso verdünnte Salpetersäure. Concentrirte Säure wirkt in der Wärme unter Bildung von Essigsäure und Buttersäure darauf ein; ob gleichzeitig Bernsteinsäure, wie Jahns angiebt, entsteht, lasse

ich dahingestellt. Während der Oxydation schwimmt die Agaricussäure als ölige Flüssigkeit auf der Säure und giebt auf diese Weise zu starkem Schäumen und Stossen Anlass. Erwähnenswerth ist die Abscheidung beim Erkalten. Die ganze auf der Oberfläche schwimmende Säure erstarrt nämlich zu einer strahligen, deutlich krystallisirenden, silberglänzenden Masse. Diese zeigte sowohl den Schmelzpunct wie die Zusammensetzung der reinen Agaricussäure.

Die als γ-Harz oder Harz A (Jahns)

früher beschriebene Substanz war, wenn auch nicht so schwer wie die Agaricussäure, von den noch anhängenden Verunreinigungen — α, β, δ-Harz zu trennen. Am besten gelang es auf die Weise, dass ich aus der Lösung in absolutem Alcohol zunächt die Agaricussäure durch alcoholische Kalilauge abschied und sie dann durch fractionirte Krystallisation von dem α und δ-Harz trennte, da sich die erwähnten Verunreinigungen erst mit den letzten Antheilen bei der Krystallisation ausschieden. Schliesslich wurde die Substanz, da sie sich immer eisenhaltig erwies, aus absolutem Alcohol unter Zusatz von Salzsäure noch einige Male umkrystallisirt. Es resultirte so eine voluminöse, schneeweisse, beim Reiben stark electrisch werdende Masse. Unter dem Microscop betrachtet, erwies sich dieselbe als aus prächtig ausgebildeten Nadeln bestehend. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem und selbst noch schwer löslich in siedendem Alcohol, so dass ein grosses Quantum zur Lösung erforderlich ist. Aus dieser alcoholischen Lösung wird es nicht durch Kalilauge gefällt, wodurch es sich von der Agaricussäure unterscheidet und von dieser getrennt werden kann. Der Schmelzpunct liegt bei 270° C., bei weiterem vorsichtigen Erhitzen entsteht ein gelbes harzartiges, in kugeligen Massen sich ansetzendes Sublimat, während in dem Kolben eine braune Masse zurückblieb, welche nur unter Zersetzung zur Sublimation zu bringen war. Ich bin berechtigt, hieraus den Schluss zu ziehen, dass das γ-Harz nicht als solches, wie Jahns angiebt, sublimirt, sondern dass das Sublimat erst ein Zersetzungsproduct desselben ist.

Am besten gelingt die Sublimation im Kohlensäurestrom, jedoch müssen die Leitungsröhren genügend weit sein, um ein Ver-

stopfen zu verhindern. Mit steigender Temperatur schmilzt das Sublimat zu einer bernsteingelben zähen Flüssigkeit, die sich wie ein Harz verhält. Dafür, dass das Sublimat ein Zersetzungsproduct ist, dafür spricht zunächst der bei 150° liegende Schmelzpunct.

Die Elementaranalyse des γ-Harzes ergab:

Gefunden	Berechnet für C_{14} H_{22} O_3
70,32 — 70,01 — 70,68 % C	70,58 %
8,96 — 8,79 — 9,18 % H	9,20 %

ad I. 0,2455 gaben

0,633 CO_2 = 0,17264 C = 70,32 % C

0,198 H_2O = 0,022 H = 8,96 % H

ad II. 0,268 gaben

0,688 CO_2 = 0,18764 C = 70,01 % C

0,212 H_2O = 0,02355 H = 8,79 % H

ad III. 0,2265 gaben

0,587 CO_2 = 0,1601 C = 70,68 % C

0,187 H_2O = 0,0208 H = 9,18 % H

Die des Sublimates gab folgende Resultate:

Gefunden	Berechnet für C_{14} H_{20} O_2
76,01 — 76,37 % C	76,36 %
9,11 — 9,22 % H	9,09 %

ad I. 0,3065 gaben

0,854 CO_2 = 0,233 C = 76,01 % C

0,2515 H_2O = 0,027944 H = 9,11 % H

ad II. 0,1325 gaben

0,371 CO_2 = 0,1012 C = 76,37 % C

0,110 H_2O = 0,01222 H = 9,22 % H

Es hat also, wie aus den Analysen hervorgeht, Wasserabspaltung bei der Sublimation stattgefunden, denn beide Körper unterscheiden sich nur durch eine Molekel Wasser von einander.

γ-Harz — C_{14} H_{22} O_3

Sublimat — C_{14} H_{20} O_2

Der harzartige Rückstand im Kolben war fast ebenso wie das Sublimat zusammengesetzt. Die gefundene Differenz dürfte gewiss durch kleine Mengen secundärer Zersetzungsproducte bedingt sein.

Die Analyse ergab:

75,28 % C

9,37 % H

0,288 gaben

0,795 CO_2 = 0,21682 C = 75,28 % C

0,243 H_2O = 0,027 H = 9,37 % H

Es gewinnt dies um so mehr Wahrscheinlichkeit, als der Schmelzpunct des Rückstandes ebenfalls bei 150 ° lag.

Das δ-Harz oder Harz B (Jahns)

stellt rein einen weissen amorphen Körper vor, der allen concentrirten Lösungen eine gallertartige Beschaffenheit verleiht. Die Substanz selbst ist äusserst schwierig rein zu erhalten, da die färbenden braunen Harze in alle Lösungsmittel mit übergehen und sich wenig hinsichtlich ihrer Löslichkeit von dem δ-Harz unterscheiden. Dasselbe besitzt den Character einer Säure, seine Lösungen reagiren sauer und man erhält mit Basen amorphe Salze. Sein Schmelzpunct liegt bei 110 ° C. Die Elementaranalyse ergab folgende Zusammensetzung:

Gefunden	Berechnet für C_{12} H_{22} O_4
62,46 % C	62,60 %
9,36 % H	9,56 %

0,3685 gaben

0,844 CO_2 = 0,230182 C = 62,46 % C

0,3105 H_2O = 0,0345 H = 9,36 % H

Alcalischer Auszug.

Zuletzt endlich wurde die rückständige Pilzmasse mit verdünnter wässriger Kalilauge extrahirt. Trotz mehrfach wiederholter Extractionen blieben die Auszüge stets braun gefärbt, wesshalb ich nach wohl zehnmaliger Erschöpfung die Operation unterbrach. Die zahlreichen Colaturen wurden zunächst auf ein kleines Volumen gebracht und dann mit Essigsäure bis zur sauren Reaction versetzt. Es entstand ein flockiger, anscheinend harzartiger Niederschlag, der, nachdem er ausgewaschen und soviel als möglich durch Pressen von anhaftender Feuchtigkeit befreit worden war, mit Alcohol übergossen wurde. Dieses Gemisch wurde mehrere Tage unter häufigem Umschütteln bei Seite gestellt, alsdann von dem nicht gelösten abfiltrirt und der Rückstand auf dem Filter mit Alcohol ausgewaschen. Ich erhielt so einen braunen schleimigen Rückstand, der sich unter dem Microscop wie eine gequollene Schleimmasse repräsentirte. Derselbe war in allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Kalilauge unlöslich, aus welcher Lösung er durch Säuren wieder abgeschieden werden konnte.

Die Substanz erwies sich als N-haltig und repräsentirte ein Albuminoid, sie dürfte überhaupt derjenige Körper sein, der den doch so geringen Stickstoffgehalt des Agaricus bedingt. Leider verunglückte mir eine nach Zulkowski eingeleitete N-Bestimmung dadurch, dass die Kalilauge in einem nicht beobachteten Momente in das Verbrennungsrohr zurückstieg.

Das oben erwähnte alcoholische Filtrat schied bei der Concentration ein weisses Harz aus, welches sich als Agaricussäure erwies, während die braune Färbung durch die Gegenwart der vorher characterisirten α-Harze hervorgerufen wurde.

Der Rückstand von allen diesen Extractionen war natürlich Cellulose in unreinem Zustande.

Zusammenstellung
der eigenen Resultate.

1. **Qualitative und quantitative Aschenanalyse** (cfr. pag. 20).
2. **Stickstoffgehalt** zu 0,917 % gefunden.
3. **Bei der Destillation des Pilzes mit Kalkmilch** tritt Methylamin auf.
4. **Petroläther extrahirt**
   a) ein Weichharz $C_{15} H_{20} O_4$
   b) ein flüssiges Fett, bestehend aus einem beim Stehen aus dem Fett auskrystallisirenden Körper
      1) Agaricol — $C_{10} H_{16} O$, welcher mit $P_2 S_5$ erhitzt $C_{10} H_{15} SH$ und $(C_{10} H_{15})_2 S$ gab,
      2) Cholesterin $C_{26} H_{44} O \cdot H_2 O$,
      3) Cetylalcohol $C_{16} H_{33} \cdot OH$,
      4) einen festen Kohlenwasserstoff $C_{29} H_{54}$,
      5) einen festen Kohlenwasserstoff $C_{22} H_{46}$,
      6) einen flüssigen aromatischen Alcohol $C_9 H_{18} O$,
      7) eine harzartige Substanz (ob Alcohol?) $C_{11} H_{18} O$,
      8) Fettsäure der Formel $C_{14} H_{24} O_2$,
      9) eine der Ricinölsäure isomere, wenn nicht sogar identische Fettsäure der Formel $C_{18} H_{34} O_3$,

      Salze: $(C_{18} H_{33} O_3)_2$ Mg und $C_{18} H_{33} O_3$ Ag.
5. **Im wässrigen Auszuge wurde gefunden:**
   1) Glycose,
   2) Oxalsaures Eisen,
   3) Bernsteinsäure,
   4) Phosphorsäure,
   5) Aepfelsäure,
   6) Gerbsäure.

6. Salzsaurer Auszug.

Es wurde eine in Zwillingskrystallen krystallisirende, in nicht genügender Menge isolirbare Säure mit einem Bleigehalt des Bleisalzes von 81,09 % Pb gefunden.

7. Alcoholischer Auszug.

1) α-Harz, bestehend aus
einem dunkleren Harz $C_{15}H_{24}O_4$
u. einem helleren Harz $C_{17}H_{28}O_3$,

2) β-Harz (Agaricussäure) $C_{14}H_{27}(OH)\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} . H_2O$,

Anhydrid $C_{14}H_{26}\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$,

Aether $C_{14}H_{27}(OH)\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix} . H_2O$,

Acetylverbindung $C_{14}H_{27}(O\,CH_3\,CO)\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$,

3) γ-Harz $C_{14}H_{22}O_3$
giebt unter Wasserabspaltung einen sublimirenden Körper $C_{14}H_{20}O_2$,

4) δ-Harz (Säure) $C_{12}H_{22}O_4$.

8. Alcalischer Auszug

enthielt einen N-haltigen Körper, höchst wahrscheinlich ein Eiweisskörper.

9. Rückstand-Cellulose.